

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2002年5月23日 (23.05.2002)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 02/40404 A1

(51)国際特許分類: C01G 53/00, H01M 4/02, 4/58, 10/40

Atsushi) [JP/JP]; 〒573-0044 大阪府枚方市東藤田町  
1-39 Osaka (JP). 内富和孝 (UCHITOMI, Kazutaka)  
[JP/JP]; 〒566-0011 大阪府茨木市千里丘東1-12-34-101  
Osaka (JP). 青山茂夫 (AOYAMA, Shigeo) [JP/JP]; 〒  
520-0221 滋賀県大津市緑町17-11 Shiga (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP01/09967

(22)国際出願日: 2001年11月14日 (14.11.2001)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:  
特願2000-350307  
2000年11月16日 (16.11.2000) JP

特願2001-282767 2001年9月18日 (18.09.2001) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立マ  
クセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP];  
〒567-8567 大阪府茨木市丑寅1-1-88 Osaka (JP).

(72)発明者: および  
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 上田篤司 (UEDA,

(74)代理人: 特許業務法人 池内・佐藤アンドパートナー  
ズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTOR-  
NEYS); 〒530-6026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8  
番30号 OAPタワー26階 Osaka (JP).

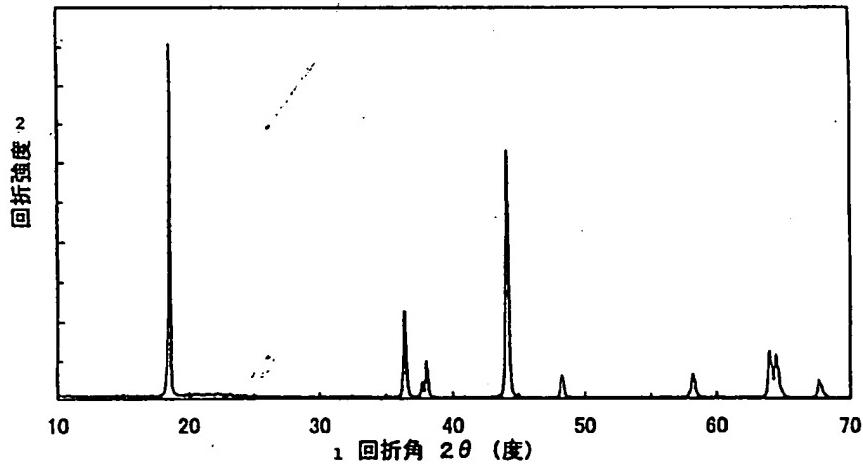
(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84)指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,

[統案有]

(54)Title: LITHIUM-CONTAINING COMPOSITE OXIDE AND NONAQUEOUS SECONDARY CELL USING THE SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(54)発明の名称: リチウム含有複合酸化物およびそれを用いた非水二次電池、並びにその製造方法



(57)Abstract: A lithium-containing composite oxide, characterized in that it has a composition represented by the general formula:  $\text{Li}_{1+x+\alpha} \text{Ni}_{(1-x-y+\delta)y_2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)y_2} \text{M}_z \text{O}_2$ , wherein  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$  and  $0 \leq y \leq 0.4$ , and  $0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (when  $0 \leq y \leq 0.2$ ) or  $0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (when  $0.2 < y \leq 0.4$ ), and M is one or more elements selected from the group consisting of Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge and Sn; and a nonaqueous secondary cell having a positive electrode using the lithium-containing composite oxide as an active material. The lithium-containing

[統案有]

WO 02/40404 A1



AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
 LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,  
 CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

composite oxide has a stable layer crystal structure and a high density, and thus can be used for manufacturing a nonaqueous secondary cell which is excellent in the reversibility of charge and discharge and in durability and exhibits a high capacity.

(57) 要約:

一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$  [  
 ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$  であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$  のとき) または $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$  のとき) であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge およびSn からなる群から選択された 1 種以上の元素] で表される組成を有することにより、層状の結晶構造が安定化され、高密度で、充放電の可逆性に優れた高容量のリチウム含有複合酸化物を提供し、それを正極に用いることにより耐久性に優れた高容量非水二次電池を実現する。

## 明細書

リチウム含有複合酸化物およびそれを用いた非水二次電池、  
並びにその製造方法

## 技術分野

5 本発明は、非水二次電池の正極材料などに用いることのできるリチウム含有複合酸化物およびそれを用いた非水二次電池、並びにその製造方法に関する。

## 背景技術

10 近年、携帯電話やノート型パソコンなどのポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化などに伴い、小型軽量でかつ高容量の二次電池が必要とされるようになってきた。現在、この要求に応える高容量二次電池として、 $\text{LiCoO}_2$ を正極に用い、炭素系材料を負極に用いたリチウム二次電池に代表される非水二次電池が商品化されている。前記リチウム二次電池はエネルギー密度が高く、小型、軽量化が図れるということで、ポータブル電子機器の電源として注目されている。

このリチウム二次電池の正極材料として使用されている $\text{LiCoO}_2$ は製造が容易であり、かつ取り扱いが容易なことから、好適な活物質として多用されている。しかしながら、 $\text{LiCoO}_2$ は希少金属であるCoを原料として製造されるために、今後、資源不足が深刻になると予想される。また、コバルト自体の価格も高く、価格変動も大きいために、安価で供給の安定している正極材料の開発が望まれる。

このため、リチウム二次電池用の正極材料としては、 $\text{LiCoO}_2$ に代えて、リチウムマンガン酸化物系の材料が有望視されている。その中

でも、スピネル型構造のリチウムマンガン酸化物である  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  、  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  、  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などが注目されており、特に  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  が  $\text{Li}$  に対して 4 V 付近の電圧領域で充放電が可能であることから、盛んに研究が行われている（特開平 6-76824 号公報、特開平 7-245106 号公報など）。

ところで、 $\text{LiCoO}_2$  の理論放電容量は 274 mAh/g であるが、深い充放電を行うと  $\text{LiCoO}_2$  が相変化を起こしてサイクル寿命に影響を与えるため、実際のリチウム二次電池において実用的な放電容量は 125 ~ 140 mAh/g の範囲になる。

これに対して、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の理論放電容量は 148 mAh/g であるが、この  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  も  $\text{LiCoO}_2$  と同様に充放電中に相変化を起こし、また、負極活物質に炭素系材料を使用した場合には、炭素系材料の不可逆容量が大きいために、実際に電池とした場合に使用できる放電容量は 90 ~ 105 mAh/g 程度に減少してしまう。このことからも明らかなように、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を正極活物質として使用する場合には、 $\text{LiCoO}_2$  を正極活物質として使用する場合よりも電池容量を大きくすることができない。

また、 $\text{LiCoO}_2$  の真密度が 4.9 ~ 5.1 g/cm<sup>3</sup> であるのに對し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の真密度は 4.0 ~ 4.2 g/cm<sup>3</sup> とかなり低い値であり、正極活物質としての充填性を考えると、容量面でより一層不利を生じることになる。

さらに、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を正極活物質として用いたリチウム二次電池では、充放電中における  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  自体の構造が不安定であるため、サイクル特性が  $\text{LiCoO}_2$  系電池よりも悪いという問題もある。

このような問題を解決するために、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  とは異なる構造を

有する、 $\text{LiMnO}_2$ などの層状のリチウムマンガン酸化物を正極材料とする検討も行われている。ところが、本発明者らがこの酸化物について詳細な検討を行った結果、化合物の組成、特に $\text{Li}$ および $\text{Mn}$ 以外に酸化物を構成する元素の有無とその種類や量比、その酸化物が形成されるまでの過程などにより、その構造や特性などの物性が顕著に変化することをつきとめた。

例えば、スピネル型リチウムマンガン酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) の組成が変動して、 $\text{Mn}$ の平均価数が3価に近づいた場合、上記酸化物の結晶構造に歪みが生じて立方晶のスピネル構造から正方晶へと相変化を起こし、 $\text{LiMnO}_2$ が形成される。この立方晶から正方晶への相変化は、リチウムに対して3V付近の電位領域での充放電に伴い生じるため、4V近い電圧で充放電される上記リチウム二次電池と同様の使い方はできない。

また、 $\text{Li}$ と $\text{Mn}$ の構成モル比 ( $\text{Li}/\text{Mn}$ ) を1とした場合には、15 3価の $\text{Mn}$ によるヤーン・テラー効果のために、 $\text{LiMnO}_2$ の結晶構造は斜方晶系を示す。

この化合物 ( $\text{LiMnO}_2$ ) は、 $\text{Li}$ 量比が0~1.0の範囲で電気化学的に充放電が可能であり、理論上は約285mA h/gの放電容量となる。ところが、初期充電時に4価の $\text{Mn}$ の割合が増えるにしたがい、スピネル型構造へと相転移が起こるため、初期の充放電曲線と2回目以降の充放電曲線が異なる形状を示すだけでなく、3.5V以上の電圧で放電を終止した場合の放電容量は、理論値よりもかなり減少する。さらに、充放電で $\text{Mn}$ の移動を伴う構造変化を生じるため、サイクル耐久性に乏しく、また急速充放電ができないなどの問題を抱えている。

従って、 $\text{LiMnO}_2$ などの層状のリチウムマンガン酸化物を実用化するためには、結晶構造の安定化と、充放電での可逆性の向上による高

容量化、充放電サイクルでの耐久性をはじめとした課題を解決する必要があった。

### 発明の開示

5 本発明は前記従来の問題を解決すべく銳意研究を重ねた結果なされたものであり、構造が安定で、充放電の可逆性および充放電サイクルに対する耐久性に優れ、体積当たりのエネルギー密度が高いリチウム含有複合酸化物を提供すること、さらに、これを正極に用いたサイクル特性などの耐久性に優れた非水二次電池を提供することを特徴とするものである。

すなわち、本発明のリチウム含有複合酸化物は、一般式  $L_i_{1+x+\alpha} N i_{(1-x-y+\delta)/2} M n_{(1-x-y-\delta)/2} M_y O_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$  であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$  のとき) または $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$  のとき)] であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素] で表される組成を有することを特徴とする。

また、本発明のリチウム含有複合酸化物の製造方法は、一般式  $L_i_{1+x+\alpha} N i_{(1-x-y+\delta)/2} M n_{(1-x-y-\delta)/2} M_y O_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$  であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$  のとき) または $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$  のとき)] であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素] で表される組成を有するリチウム含有複合酸化物の製造方法であって、少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを焼成することを特徴とする。

また、本発明の非水二次電池は、正極活物質からなる正極、負極活物質からなる負極、および非水電解質を備えた非水二次電池であって、前記正極活物質が、一般式  $L_{1+x+\alpha}N_{i(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$ のとき) または  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$ のとき) であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素]で表される組成を有するリチウム含有複合酸化物であることを特徴とする。

10

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例1で合成したリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

図2は、本発明の実施例8で合成したリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

図3は、本発明の実施例9で合成したリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

図4は、本発明の比較例4で合成したリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

図5は、本発明の比較例5で合成したリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

図6は、本発明の実施例1、実施例6、実施例8、比較例1および比較例2で合成したリチウム含有複合酸化物を正極に用いた電池の正極の放電曲線を示す図である。

25

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、発明の実施の形態により、本発明をより具体的に説明する。本発明のリチウム含有複合酸化物は、一般式  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$  であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$  のとき) または $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$  のとき) であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素] で表され、少なくともNiとMnを構成元素として含有し、かつ、NiとMnの量比が1:1となる組成を中心とした、ごく限られた組成範囲の複合酸化物である。

本発明において、リチウム含有複合酸化物として、上記のような限られた組成範囲のみが選択されるのは以下の理由による。すなわち、リチウムマンガン酸化物では、前述したように、3価のMnの割合が多くなると、ヤーン・テラー効果のために結晶構造に歪みが生じて充放電の電位が低下するという問題が生じる。そのため、Mnの価数を4価に近い値とする必要があるが、4価のMnの割合が増えるにしたがい、スピネル型構造へと相転移が起こりやすくなるため、結晶構造の安定化を実現することが必要とされる。

本発明者らは、上記課題に対しては、 $\text{LiMnO}_2$ にLiを過剰に含有させてMnの平均価数を大きくするか、 $\text{LiMnO}_2$ のMnを、層状のリチウム含有複合酸化物を安定に構成できる元素、例えばCoやNiなどで置換することが有効であると考え、Liの量比、置換元素の種類およびその量比について詳細に検討した。

その結果、NiとMnの量比が、 $1/2 : 1/2$ 、すなわち1:1となる  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  の一般式で表される組成を基本として、NiおよびMnがそれぞれ  $x/2$  ずつ Li で置換され、NiとMnの量

比が $1/2 : 1/2$ からそれぞれ $\delta/2$ および $-\delta/2$ だけずれ、Liの量比が $\alpha$ だけ幅を有し、かつ、NiおよびMnがそれぞれ $y/2$ ずつ元素M（ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群より選択された1種以上の元素）で置換された  
 5 組成、すなわち、一般式 $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$ 〔ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ （ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$ のとき）または $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ （ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$ のとき）であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、  
 10 GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕で表される組成範囲において、層状の結晶構造が安定化され、4V付近の電位領域での充放電の可逆性や充放電サイクルに対する耐久性に優れたリチウム含有複合酸化物が得られることがわかった。特に、 $y > 0$ である場合、すなわち、元素Mが添加された場合に、より優れた特性を有するリチウム含有複合酸化物となることもわかった。  
 15

これは、リチウム含有複合酸化物中のMnの平均価数が4価近傍の値（およそ3.3～4価）をとること、充放電でのLiのドープおよび脱ドープの際に、結晶中のMnの移動が抑制されることなどによるものと思われる。なお、本発明においては、Mnの価数として、X線吸収分光  
 20 (XAS)により測定した値を用いた。

また、上述したように、層状の構造を安定して有し、充放電の可逆性や充放電サイクルに対する耐久性に優れる、少なくともNiおよびMnを構成元素として含むリチウム含有複合酸化物に対し、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定を行うと、回折角 $2\theta$ が $18^\circ$ 付近および $44^\circ$ 付近には、 $LiNiO_2$ の(003)および(104)の回折ピークに相当する回折ピークがそれぞれ1本ずつ存在し、かつ、 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範  
 25

図には、(108)および(110)の回折ピークに相当する2本の回折ピークが存在するなど、その回折パターンはLiNiO<sub>2</sub>と同様の特徴を有する単一相の複合酸化物であることがわかった。

さらに、回折パターンを詳細に検討した結果、上記18°付近および  
 5 44°付近の回折ピークの面積、すなわち積算強度をそれぞれI<sub>18</sub>およびI<sub>44</sub>としたときに、その比I<sub>44</sub>/I<sub>18</sub>が、0.9 < I<sub>44</sub>/I<sub>18</sub> ≤ 1.2 (ただし、0 ≤ y ≤ 0.2のとき)、または0.7 ≤ I<sub>44</sub>/I<sub>18</sub> ≤ 1 (ただし、0.2 < y ≤ 0.4のとき)であり、かつ、上記63°～66°の範囲にある2本の回折ピークの回折角(2θ)の差θaが  
 10 、0.3° ≤ θa ≤ 0.6° (ただし、0 ≤ y ≤ 0.2のとき)、または0.55° ≤ θa ≤ 0.75° (ただし、0.2 < y ≤ 0.4のとき)であるという特徴を有することもわかった。

このようなリチウム含有複合酸化物の充放電曲線は、スピネル型の構造を有するLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同様に、4V付近の電圧領域での充放電が  
 15 可能であり、従来の正極活物質であるLiCoO<sub>2</sub>の代替として使用することが可能となる。

さらに、上記組成を有するリチウム含有複合酸化物は、真密度が4.55～4.95 g/cm<sup>3</sup>と大きな値となり、高い体積エネルギー密度を有する材料となることもわかった。Mnを一定範囲で含むリチウム含有複合酸化物の真密度は、その組成により大きく変化するが、上記の狭い組成範囲において構造が安定化され、単一相が形成されやすくなるため、LiCoO<sub>2</sub>の真密度に近い大きな値となるものと考えられる。特に、化学量論比に近い組成のときに大きな値となり、-0.015 ≤ x + α ≤ 0.015において、およそ4.7 g/cm<sup>3</sup>以上の高密度複合酸化物となることがわかった。

また、上述したように、本発明のリチウム含有複合酸化物は、LiN

$i_{1/2}Mn_{1/2}O_2$  のように、 Ni と Mn が 1 : 1 となる組成を基本としているが、さらに詳細に組成検討を行ったところ、 Ni 、 Mn および M の量比が 1 : 1 : 1 となる組成、すなわち一般式  $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}O_2$  で表され  $y = 1/3$  となる組成の近傍において、特に優れた特性を有するリチウム含有複合酸化物が得られることがわかった。

上記一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$  （ただし、 M は Ti 、 Cr 、 Fe 、 Co 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Ge および Sn からなる群より選択された 1 種以上の元素）において、  $0 \leq y \leq 0.2$  の組成範囲では、 Ni と Mn の量比のずれ ( $\delta/2$ ) は小さい値しか許容されないが、  $0.2 < y \leq 0.4$  の組成範囲では、結晶構造の安定性がより高くなり、単一相が形成されやすくなるため、 Ni と Mn の量比のずれが大きくなても目的とするリチウム含有複合酸化物を得ることができる。このため、上記一般式において、  $0 \leq y \leq 0.2$  のときには、  $\delta$  のとり得る範囲は  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  と狭いのに対し、  $0.2 < y \leq 0.4$  のときには、  $\delta$  のとり得る範囲が  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  と広くなるのである。

さらに、  $0.2 < y \leq 0.4$  の組成範囲においては、  $0 \leq y \leq 0.2$  の組成範囲の化合物よりも真密度が大きくなるため、より高容量化に適した材料であることも明らかになった。すなわち、化学量論組成の化合物では、  $0.2 < y \leq 0.4$  の組成範囲においてその真密度はおよそ  $4.75 \sim 4.95 g/cm^3$  であるのに対し、  $0 \leq y \leq 0.2$  の組成範囲においてその真密度はおよそ  $4.55 \sim 4.74 g/cm^3$  である。

ここで、 y の上限値を 0.4 としたのは、  $y > 0.4$  の組成、すなわち元素 M での置換量が 0.4 より多くなると、目的とする複合酸化物中に異相が形成され、化合物の安定性が損なわれるなどの問題を生じやすくなるからである。

なお、本発明のリチウム含有複合酸化物の組成範囲を包含する非常に広い組成範囲の化合物を非水二次電池の正極材料として用いることは、既に、特許第3064655号公報、特開平9-199127号公報、特開平10-69910号公報、特開2000-294242号公報などに開示されている。しかしながら、上記のいずれについても、本発明の示すNiとMnが1:1近傍の限られた組成範囲において、特に優れた特性のリチウム含有複合酸化物が得られることを開示したものではなく、これら先行技術から本発明が容易に推察されるものでもない。

ところで、上記リチウム含有複合酸化物は、単純にLi化合物、Mn化合物およびNi化合物などを混合して焼成するだけでは、その单一相を得ることは非常に困難である。

これは、NiおよびMnなどの固体中での拡散速度が遅いため、合成反応においてこれらを均一に拡散させることが困難で、生成した酸化物中に前記元素が均一に分布しないことが原因と考えられる。

そこで、本発明者らは、上記酸化物を合成する方法についても詳細に検討を重ねた結果、少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを焼成することにより、本発明のリチウム含有複合酸化物の单一相を比較的容易に合成できるという知見を得た。すなわち、あらかじめNiおよびMnなどの構成元素の複合化合物を合成しておき、これをLiの化合物と共に焼成することにより、酸化物形成反応において前記金属元素が均一に分布し、单一相の形成が容易化されるのである。もちろん、本発明のリチウム含有複合酸化物の合成方法は上記の方法に限定されるものではないが、どのような合成過程を経るかによって、生成する複合酸化物の物性、すなわち構造の安定性や充放電の可逆性、真密度などが大きく変化するものと思われる。

ここで、少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物

としては、例えば、少なくともNiおよびMnを含む共沈化合物、水熱合成された化合物、メカニカル合成された化合物およびそれらを熱処理して得られる化合物などを用いればよく、 $Ni_{0.5}Mn_{0.5}(OH)_2$ 、 $NiMn_2O_4$ 、 $Ni_{0.5}Mn_{0.5}OOH$ など、NiとMnの酸化物または水酸化物を好ましく用いることができる。なお、構成元素としてM(MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群より選択された1種以上の元素)を含有するリチウム含有複合酸化物を合成する場合には、少なくともNiおよびMnを含む複合化合物と、Liの化合物と、Mを含有する化合物とを混合して焼成することにより目的の酸化物を得ることはできるが、可能であれば、NiおよびMnとさらにMが含有された複合化合物を初めから用いることが好ましい。また、上記複合化合物におけるNi、MnおよびMの量比は、目的とするリチウム含有複合酸化物の組成に応じて適宜選択すればよい。

また、上記Liの化合物としては、種々のリチウム塩を用いることができ、例えば、水酸化リチウム・一水和物、硝酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム、臭化リチウム、塩化リチウム、クエン酸リチウム、フッ化リチウム、ヨウ化リチウム、乳酸リチウム、シュウ酸リチウム、リン酸リチウム、ビルビン酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウムなどが挙げられ、それらの中でも、炭酸ガス、窒素酸化物、硫黄酸化物などの環境に悪影響を及ぼすガスが発生しない点で水酸化リチウム・一水和物が最も好ましく用いられる。

上記の少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とは、ほぼ目的とするリチウム含有複合酸化物の組成に応じた比率で混合され、例えば、前記混合物を、酸素を含む雰囲気中でおよそ700～1100℃で1～24時間焼成することにより、本発明のリチウム含有複合酸化物を合成することができる。

上記焼成にあたっての加熱処理としては、一気に所定温度まで昇温するよりも、いったん焼成温度よりも低い温度（およそ250～850℃）まで加熱し、その温度で保持することにより予備加熱を行い、さらに焼成温度に昇温して反応を進行させることが好ましい。これは、本発明  
5 のリチウム含有複合酸化物の生成過程においては、Liの化合物と少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物との反応が段階的に生じ、中間生成物を経由して最終的にリチウム含有複合酸化物が生成すると考えられるからである。すなわち、一気に焼成温度まで昇温する場合には、Liの化合物と少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物とが部分的に最終段階まで反応してしまい、それによ  
10 って生成したリチウム含有複合酸化物が未反応物の反応を妨害したり、組成の均一性が損なわれるといった問題が生じることがある。また、反応工程に要する時間を短縮し、均質なリチウム含有複合酸化物を得るためにも、段階的に加熱を行うのが有効である。この予備加熱の時間は特  
15 に制限されるものではないが、通常、0.5～30時間程度で行えばよい。

また、前記Liの化合物と少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物との混合物を焼成する工程では、乾式混合された混合物をそのまま用いてもよいが、混合物をエタノールなどの溶媒で分散してスラリー状にし、遊星型ポールミルなどで30～60分間程度混合し、これを乾燥させたものを用いることにより、合成されるリチウム含有複合酸化物の均質性がさらに高まるので好ましい。

上記加熱処理の雰囲気としては、酸素を含む雰囲気、すなわち空气中や、アルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガスと酸素ガスとの混合雰  
25 囲気中、あるいは酸素ガス中で行えばよい。雰囲気中の酸素の割合は、体積比で10%以上にすることが好ましい。

上記ガスの流量としては、前記混合物100g当たり $1\text{dm}^3/\text{分}$ 以上にするのが好ましく、 $1\sim 5\text{dm}^3/\text{分}$ がより好ましい。ガス流量が少ない場合、すなわちガス流速が遅い場合には、反応が不均一に進行し、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ や $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ などの不純物が生成しやすくなる。

5 以上述べたような方法により得られる本発明のリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いることにより、例えば以下のようにして非水二次電池が作製される。

正極は、上記リチウム含有複合酸化物に、要すれば、鱗片状黒鉛、アセチレンブラックなどの導電助剤と、ポリテトラフルオロエチレン、ポ  
10 リフッ化ビニリデンなどのバインダーを加えて混合した正極合剤を、そのまま用いるか、あるいは集電体としての作用を兼ねる基体に塗布または含浸させ、基体と一体化して用いる。基体としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン、銅などの金属の網、パンチングメタル  
15 、エキスバンドメタル、フォームメタル、金属箔などを用いることができる。

なお、正極活物質としては、上記リチウム含有複合酸化物のみを用いてもよいが、他の活物質と混合するか、あるいは他の活物質との複合体として用いることもできる。例えば、上記リチウム含有複合酸化物は、 $\text{LiCoO}_2$ のようなリチウム含有コバルト酸化物に比べて電子伝導性  
20 が劣っているため、大電流放電や放電末期での電圧降下が大きくなるという問題が発生しやすい。しかし、電子伝導性に優れるリチウム含有コバルト酸化物を混合して用いることより、上記電圧降下が抑制され、放電特性を向上させることができる。このリチウム含有コバルト酸化物としては、 $\text{LiCoO}_2$ の他、Coの一部を他の元素、例えばNiで置換  
25 した $\text{LiCo}_{1-t}\text{Ni}_t\text{O}_2$ などの化合物も用いることができる。この場合、リチウム含有コバルト酸化物の割合を多くしすぎると、高温貯蔵

特性などの耐久性が低下しやすくなるため、質量比率で活物質全体の 50 %以下とする必要がある。

また、上記正極と対向させる負極の活物質としては、通常はリチウムまたはリチウム含有化合物が用いられるが、そのリチウム含有化合物としては、Li-Al 合金、Li-Pb 合金、Li-In 合金、Li-Ga 合金などのリチウム合金や、Si、Sn、Mg-Si 合金など、リチウムと合金を形成することが可能な元素、またはそれらの元素を主体として含む合金が挙げられる。さらに、Sn 酸化物、Si 酸化物などの酸化物系材料のほか、黒鉛や繊維状炭素などの炭素質材料、リチウム含有複合窒化物などを用いることができる。また、上記の複数の材料を複合化したものを用いてもよく、炭素質材料と Si との複合体なども好ましく用いられる。なお、負極の作製についても、上記正極の場合と同様の方法を用いることができる。

上記正極と負極における活物質の比率としては、負極活物質の種類によっても異なるが、一般的には、(正極活物質の質量) / (負極活物質の質量) = 1.5 ~ 3.5 とすることにより、上記リチウム含有複合酸化物の特性をうまく利用することができる。ただし、負極活物質として、リチウムと合金を形成することが可能な元素、それらの元素を主体として含む合金、リチウム含有複合窒化物、またはそれらの材料と炭素質材料など他の構成要素との複合体を用いる場合には、上記比率では負極の容量が大きくなりすぎるため、(正極活物質の質量) / (負極活物質の質量) = 4 ~ 7 とするのが望ましい。

本発明の非水二次電池における非水電解質としては、有機溶媒に電解質を溶解させた有機溶媒系の液状電解質、すなわち電解液や、前記電解液をポリマー中に保持させたポリマー電解質などを用いることができる。その電解液あるいはポリマー電解質に含まれる有機溶媒は特に限定さ

れるものではないが、負荷特性の点からは鎖状エステルを含んでいることが好ましい。そのような鎖状エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートに代表される鎖状のカーボネートや、酢酸エチル、プロピロン酸メチルなどの有機溶媒が挙げられる。これらの鎖状エステルは、単独でもあるいは2種以上を混合して用いてもよく、特に低温特性の改善のためには、上記鎖状エステルが全有機溶媒中の50体積%以上を占めることが好ましく、特に鎖状エステルが全有機溶媒中の65体積%以上を占めることがより好ましい。

10 ただし、有機溶媒としては、上記鎖状エステルのみで構成するよりも、放電容量の向上を図るために上記鎖状エステルに誘導率の高い（誘導率：30以上）エステルを混合して用いることが好ましい。このようなエステルの具体例としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートに代表される環状のカーボネートや、アーブチロラクトン、エチレングリコールサルファイトなどが挙げられ、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状構造のエステルがより好ましい。

20 そのような誘電率の高いエステルは、放電容量の点から、全有機溶媒中10体積%以上、特に20体積%以上含有されることが好ましい。また、負荷特性の点からは、40体積%以下が好ましく、30体積%以下がより好ましい。

25 また、上記誘電率の高いエステル以外に併用可能な溶媒としては、例えば、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。そのほか、アミンイミド系有機溶媒や、含イオウまたは含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。

有機溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>SO<sub>3</sub>(n≥2)などが単独でまたは2種以上混合して用いられる。中でも、良好な充放電特性が得られるLiPF<sub>6</sub>やLiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>などが好ましく用いられる。電解液中における電解質の濃度は特に限定されるものではないが、0.3～1.7mol/dm<sup>3</sup>、特に0.4～1.5mol/dm<sup>3</sup>程度が好ましい。

また、電池の安全性や貯蔵特性を向上させるために、非水電解液に芳香族化合物を含有させてもよい。芳香族化合物としては、シクロヘキシリルベンゼンやt-アブチルベンゼンなどのアルキル基を有するベンゼン類、ビフェニル、あるいはフルオロベンゼン類が好ましく用いられる。

セパレータとしては、強度が充分でしかも電解液を多く保持できるものがよく、そのような観点から、5～50μmの厚さで、ポリプロピレン製、ポリエチレン製、プロピレンとエチレンとの共重合体などのポリオレフィン製の微孔性フィルムや不織布などが好ましく用いられる。特に、5～20μmと薄いセパレータを用いた場合には、充放電サイクルや高温貯蔵などにおいて電池の特性が劣化しやすくなるが、本発明のリチウム含有複合酸化物は安定性に優れているため、このような薄いセパレータを用いても安定して電池を機能させることができる。

次に、本発明の実施例について説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### (実施例1)

反応容器内に水酸化ナトリウムの添加によりpHを約12に調整したアンモニア水を用意し、これを強攪拌しながら、この中に硫酸ニッケル

および硝酸マンガンをそれぞれ  $1 \text{ mol/dm}^3$  ずつ含有する混合水溶液、および 2.5 質量% のアンモニア水をそれぞれ  $4.6 \text{ cm}^3/\text{分}$  および  $3.3 \text{ cm}^3/\text{分}$  の割合で定量ポンプを用いて滴下し、Ni と Mn の共沈化合物を生成させた。このとき、反応液の温度は  $50^\circ\text{C}$  に保持し、また、反応液の pH が約 1.2 付近に維持されるように、 $3.2 \text{ mol/dm}^3$  の濃度の水酸化ナトリウム水溶液の滴下も同時に行つた。さらに、反応に際して、反応液の雰囲気が不活性雰囲気となるように、窒素ガスを  $1 \text{ dm}^3/\text{分}$  の割合でバージしながら反応させた。

得られた生成物を水洗、濾過および乾燥させ、Ni と Mn を 1 : 1 の割合で含有する水酸化物とし、この水酸化物  $0.2 \text{ mol}$  と、 $0.198 \text{ mol}$  の  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  とを秤量し、その混合物をエタノールで分散してスラリー状にした後、遊星型ボールミルで 40 分間混合し、室温で乾燥させて混合物を調製した。次いで、その混合物をアルミナ製のるつぼに入れ、 $1 \text{ dm}^3/\text{分}$  の空気気流中で  $800^\circ\text{C}$  まで加熱し、その温度で 2 時間保持することにより予備加熱を行い、さらに  $1000^\circ\text{C}$  に昇温して 1.2 時間焼成することによりリチウム含有複合酸化物を合成した。調製した化合物は、乳鉢で粉碎して粉体としてデシケーター中で保存した。

上記酸化物の粉体について、原子吸光分析装置で組成を測定したところ、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  で表される組成であることがわかつた。また、上記化合物の状態分析を行うために、立命館大学 S R センターの超電導小型放射光源 “オーロラ”（住友電工製）の BL 4 ピームポートを用いて、Mn の X 線吸収分光 (XAS) を行った。得られたデータの解析は、文献 [Journal of the Electrochemical Society, 146 p2 799-2809 (1999)] に基づき、解析ソフト “REX”（リガク電機製）を用いて行った。また、上記化合物の Mn の価数を決定するために、標

準サンプルとして、 $MnO_2$  および  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  (どちらも平均価数が 4 値の Mn を有する化合物としての標準サンプル)、 $LiMn_2O_4$  (平均価数が 3.5 値の Mn を有する化合物としての標準サンプル)、 $LiMnO_2$  および  $Mn_2O_3$  (どちらも平均価数が 3 値の Mn を有する化合物としての標準サンプル) および  $MnO$  (平均価数が 2 値の Mn を有する化合物としての標準サンプル) を用いた。各標準サンプルの Mn の K 吸収端位置と Mn の価数との関係を表す回帰直線を求め、上記化合物の Mn の K 吸収端位置が、 $MnO_2$  および  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  の K 吸収端位置とほぼ同じであったことから、上記化合物の Mn の平均価数はほぼ 4 値と求まった。

$Ni$  については、3 値以上の Ni を有する標準サンプルとして適當な化合物が入手できなかったため、その価数を正確に求めることはできなかつたが、平均価数が 2 値の Ni を有する化合物である  $NiO$  および  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  と K 吸収端位置がほぼ同じであったことから、上記化合物の Ni の平均価数はほぼ 2 値であることが推定された。

#### (実施例 2)

実施例 1 と同様にして合成した Ni と Mn を 1 : 1 の割合で含有する水酸化物 0.198 mol と、0.202 mol の  $LiOH \cdot H_2O$  を秤量し、以下実施例 1 と同様にして  $Li_{1.01}Ni_{0.495}Mn_{0.495}O_2$  で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

#### (実施例 3)

実施例 1 と同様にして合成した Ni と Mn を 1 : 1 の割合で含有する水酸化物 0.196 mol と、0.204 mol の  $LiOH \cdot H_2O$  を秤量し、以下実施例 1 と同様にして  $Li_{1.02}Ni_{0.49}Mn_{0.49}O_2$  で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

#### (実施例 4)

実施例 1 と同様にして合成した Ni と Mn を 1 : 1 の割合で含有する水酸化物 0. 194 mol と、0. 206 mol の LiOH · H<sub>2</sub>O を秤量し、以下実施例 1 と同様にして Li<sub>1.03</sub>Ni<sub>0.485</sub>Mn<sub>0.485</sub>O<sub>2</sub> で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

5 (実施例 5)

実施例 1 と同様にして合成した Ni と Mn を 1 : 1 の割合で含有する水酸化物 0. 192 mol と、0. 208 mol の LiOH · H<sub>2</sub>O を秤量し、以下実施例 1 と同様にして Li<sub>1.04</sub>Ni<sub>0.48</sub>Mn<sub>0.48</sub>O<sub>2</sub> で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

10 (実施例 6)

実施例 1 と同様にして合成した Ni と Mn を 1 : 1 の割合で含有する水酸化物 0. 19 mol と、0. 21 mol の LiOH · H<sub>2</sub>O を秤量し、以下実施例 1 と同様にして Li<sub>1.05</sub>Ni<sub>0.475</sub>Mn<sub>0.475</sub>O<sub>2</sub> で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

15 (実施例 7)

硫酸ニッケル、硝酸マンガンおよび硫酸コバルトをそれぞれ 0. 9 mol/dm<sup>3</sup>、0. 9 mol/dm<sup>3</sup> および 0. 2 mol/dm<sup>3</sup> の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例 1 と同様にして、Ni、Mn および Co を 4. 5 : 4. 5 : 1 の割合で含有する水酸化物を得た。以下実施例 1 と同様にして Li<sub>0.99</sub>Ni<sub>0.45</sub>Mn<sub>0.45</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

(実施例 8)

硫酸ニッケル、硝酸マンガンおよび硫酸コバルトをそれぞれ 0. 75 mol/dm<sup>3</sup>、0. 75 mol/dm<sup>3</sup> および 0. 5 mol/dm<sup>3</sup> の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例 1 と同様にして、Li<sub>0.99</sub>Ni<sub>0.375</sub>Mn<sub>0.375</sub>Co<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> で表されるリチウム含

有複合酸化物を合成した。

(実施例 9)

硫酸ニッケル、硝酸マンガンおよび硫酸コバルトをそれぞれ 0. 67 mol/dm<sup>3</sup>、0. 66 mol/dm<sup>3</sup>および 0. 66 mol/dm<sup>3</sup> の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例 1 と同様にして、Li<sub>0.99</sub>Ni<sub>0.34</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

(実施例 10)

硫酸ニッケル、硝酸マンガンおよび硫酸コバルトをそれぞれ 0. 6 mol/dm<sup>3</sup>、0. 6 mol/dm<sup>3</sup> および 0. 8 mol/dm<sup>3</sup> の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例 1 と同様にして、Li<sub>0.99</sub>Ni<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

(比較例 1)

15 0. 2 mol の LiOH · H<sub>2</sub>O と、0. 2 mol の MnOOH を秤量し、遊星型ポールミルで 30 分間混合して混合物とし、これをアルミナ製のるつぼに入れ、1 dm<sup>3</sup>/分の窒素気流中で 450 °C で 10 時間焼成し、LiMnO<sub>2</sub> で表される斜方晶リチウムマンガン酸化物を合成した。

20 (比較例 2)

実施例 1 と同様にして合成した Ni と Mn を 1 : 1 の割合で含有する水酸化物 0. 18 mol と、0. 22 mol の LiOH · H<sub>2</sub>O を秤量し、以下実施例 1 と同様にして Li<sub>1.1</sub>Ni<sub>0.45</sub>Mn<sub>0.45</sub>O<sub>2</sub> で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

25 (比較例 3)

硫酸ニッケル、硝酸マンガンおよび硫酸コバルトをそれぞれ 0. 5 m

$0.1 \text{ mol/dm}^3$ 、 $0.5 \text{ mol/dm}^3$ および $1 \text{ mol/dm}^3$ の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

#### 5 (比較例4)

硫酸ニッケル、硝酸マンガンおよび硫酸コバルトをそれぞれ $0.4 \text{ mol/dm}^3$ 、 $0.4 \text{ mol/dm}^3$ および $1.2 \text{ mol/dm}^3$ の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

#### 10 (比較例5)

硫酸ニッケルおよび硝酸マンガンをそれぞれ $0.5 \text{ mol/dm}^3$ および $1.5 \text{ mol/dm}^3$ の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

#### 15 (比較例6)

実施例7における硫酸ニッケルと硝酸マンガンの割合をそれぞれ $1.2 \text{ mol/dm}^3$ 、 $0.6 \text{ mol/dm}^3$ としたこと以外は実施例7と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。すなわち、比較例6のリチウム含有複合酸化物は、実施例7とはNiとMnの量比のみが異なるものである。

#### (参考例)

20  $0.2 \text{ mol}$ の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と、 $0.1 \text{ mol}$ の $\text{Ni(OH)}_2$ と、 $0.1 \text{ mol}$ の $\text{MnOOH}$ とを秤量し、遊星型ポールミルで30分間混合して混合物とし、これをアルミナ製のるつぼに入れ、 $800^\circ\text{C}$ の空气中で10時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ の組成で表される

リチウム含有複合酸化物を合成した。

合成した上記実施例1～10、比較例1～6および参考例の各リチウム含有複合酸化物の一覧を表1に示した。

表1

	組成 [ $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ ]	x	$x + \alpha$	y	$\delta$
実施例1	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	0	-0.01	0	0
実施例2	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.495}\text{Mn}_{0.495}\text{O}_2$	0.01	0.01	0	0
実施例3	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$	0.02	0.02	0	0
実施例4	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.485}\text{Mn}_{0.485}\text{O}_2$	0.03	0.03	0	0
実施例5	$\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.48}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$	0.04	0.04	0	0
実施例6	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{O}_2$	0.05	0.05	0	0
実施例7	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	0	-0.01	0.1	0
実施例8	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$	0	-0.01	0.25	0
実施例9	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.34}\text{Mn}_{0.38}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	0	-0.01	0.33	0.01
実施例10	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$	0	-0.01	0.4	0
比較例1	$\text{LiMnO}_2$	0	0	0	-1
比較例2	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$	0.1	0.1	0	0
比較例3	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	0	-0.01	0.5	0
比較例4	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$	0	-0.01	0.6	0
比較例5	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$	0	-0.01	0	-0.5
比較例6	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	0	-0.01	0.1	0.3
参考例	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	0	0	0	0

5

上記の本発明の実施例1～10、比較例1～6および参考例のリチウム含有複合酸化物について、Cu K $\alpha$ 線によるX線回折測定を行った。本発明の実施例1～10、比較例2～6および参考例のリチウム含有複合酸化物は、層状の構造を有する $\text{LiNiO}_2$ と類似のX線回折パターンを示したが、比較例3～5および参考例のX線回折パターンには、異相の生成を示すピークも認められた。また、比較例1のX線回折パター

ンは、 $\text{LiNiO}_2$ とは異なる斜方晶のパターンであった。本発明の実施例1～10、比較例2および比較例6については、異相の生成に起因するピークが認められなかったこと、すなわち、回折角 $2\theta$ が $18^\circ$ 付近および $44^\circ$ 付近に存在する回折ピークがそれぞれ1本ずつであり、  
5  $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲に存在する回折ピークが2本であったことから、得られた酸化物は、 $\text{LiNiO}_2$ と類似の構造を有するリチウム含有複合酸化物の單一相であることが確認された。なお、 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲に存在する回折ピークには、 $\text{Cu}$ の $K\alpha_1$ 線によるピークに隣接して、 $K\alpha_2$ 線によるピークも認められたが、本発明においては、 $63^\circ \sim$   
10  $66^\circ$ の範囲内に存在する回折ピークとしては、前記 $K\alpha_1$ 線によるピークのみを考える。

上記のうち、実施例1、実施例8、実施例9、比較例4および比較例5のX線回折パターンを図1～図5として例示した。

また、 $18^\circ$ 付近および $44^\circ$ 付近の回折ピークの積算強度 $I_{18}$ および $I_{44}$ の比( $I_{44}/I_{18}$ )と、 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲に存在する2本の回折ピークの回折角の差 $\theta_a$ について測定した値を表2に示した。なお、比較例1のリチウム含有複合酸化物は本発明のものとは結晶構造が異なっており、また比較例3～5および参考例のリチウム含有複合酸化物では、異相の生成により、 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲には3本以上の回折ピークが存在していたため、表2にはそれらの化合物のデータを記載していない。

表 2

	X 線 回 折 測 定	
	積算強度比 ( $I_{44}/I_{18}$ )	回折角 $2\theta$ の差 (度)
実施例 1	1.13	0.313
実施例 2	1.14	0.348
実施例 3	1.10	0.390
実施例 4	1.11	0.435
実施例 5	1.08	0.510
実施例 6	1.06	0.555
実施例 7	1.04	0.553
実施例 8	0.88	0.672
実施例 9	0.83	0.700
実施例 10	0.77	0.617
比較例 2	0.99	0.625
比較例 6	0.83	0.600

0 ≤ y ≤ 0.2 である実施例 1～7 のリチウム含有複合酸化物では、積算強度比  $I_{44}/I_{18}$  は 0.9～1.2 の範囲にあり、かつ、回折角の差  $\theta_a$  は 0.3°～0.6° の範囲にあった。また、0.2 < y ≤ 0.4 である実施例 8～10 では、 $I_{44}/I_{18}$  は 0.7～1 の範囲で、 $\theta_a$  は 0.55°～0.75° の範囲であった。一方、組成が本発明の範囲から外れた比較例 2 および比較例 6 では、 $I_{44}/I_{18}$  または  $\theta_a$  のいずれかが上記範囲を逸脱しており、比較例 3～5 および参考例では、前述のように、63°～66° の範囲に 3 本以上の回折ピークが存在していた。

次に、本発明の実施例 1～10、比較例 1～6 および参考例のリチウム含有複合酸化物について、真密度測定装置を用いて真密度を測定した。その結果を表 3 に示した。なお、測定誤差は最大で ± 0.03 g/cm<sup>3</sup> であった。

表 3

	真密度 (g / cm <sup>3</sup> )
実施例 1	4.74
実施例 2	4.72
実施例 3	4.68
実施例 4	4.65
実施例 5	4.62
実施例 6	4.57
実施例 7	4.75
実施例 8	4.76
実施例 9	4.80
実施例 10	4.82
比較例 1	4.20
比較例 2	4.38
比較例 3	4.83
比較例 4	4.90
比較例 5	4.46
比較例 6	4.65
参考例	4.61

15

本発明の実施例 1 ~ 10 のリチウム含有複合酸化物では、真密度は 4.57 ~ 4.82 g / cm<sup>3</sup> となり、特に、ほぼ化学量論組成、すなわち  $0.015 \leq x + \alpha \leq 0.015$  である実施例 1、実施例 2 および実施例 7 ~ 10において、真密度は 4.7 g / cm<sup>3</sup> 以上の大きな値となつた。中でも、元素 M での置換量 y を  $0.2 < y \leq 0.4$ とした実施例 8 ~ 10 では、4.76 g / cm<sup>3</sup> 以上の最も大きな値が得られた。

一方、従来の斜方晶の複合酸化物である比較例 1 や、化学量論組成から大幅にずれた組成の比較例 2 は、4.5 g / cm<sup>3</sup> 以下の小さな値であり、Ni と Mn の比率が本発明の範囲外となった比較例 5 および比較例 6 では、ほぼ化学量論組成であるにもかかわらず、本発明の上記実施例 1、実施例 2 および実施例 7 ~ 10 に比較して真密度が低下した。さ

らに、参考例のリチウム含有複合酸化物も、異相の生成または未反応物の残存などにより均質性が劣るため、実施例1のリチウム含有複合酸化物よりも真密度が低下した。

ここで、比較例3および比較例4のリチウム含有複合酸化物の真密度  
5 は、本発明の実施例のものより高くなっているが、これは真密度が約5  
· 1 g / cm<sup>3</sup>のLiCoO<sub>2</sub>が異相として生成したためであり、單一  
相として表3に示す真密度の複合酸化物が得られたわけではない。

次に、本発明の実施例1～10および比較例1～2のリチウム含有複合酸化物について、以下に示す方法により放電容量を測定した。

- 10 バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン20質量部に、N-メチル  
-2-ピロリドンを250質量部加え、60℃に加熱してポリフッ化ビ  
ニリデンをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、バインダー溶液を  
調製した。このバインダー溶液に上記のリチウム含有複合酸化物を正極  
活性物質として450質量部加え、さらに導電助剤としてカーボンプラッ  
15 ク5質量部とグラファイト25質量部を加え、攪拌してスラリー状の塗  
料を調製した。この塗料を厚さ20 μmのアルミニウム箔の両面に均一  
に塗布し、乾燥した後、ローラープレス機により加圧成形し、ついで裁  
断して、平均厚さが190 μmで横483mm、縦54mmの帯状正極  
を作製した。
- 20 上記のようにして作製した正極と、リチウム箔よりなる負極を用い、  
各電極との間に厚さ25 μmの微孔性ポリエチレンフィルムからなるセ  
パレータを配置し、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート  
との体積比1:3の混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1.0 mol/dm<sup>3</sup>の濃度で溶解させた非水溶液を電解液として用い、リチウムの参照電極を配  
25 置して、正極の放電容量評価用の電池を組み立てた。

正極の面積に対する電流密度を0.2 mA/cm<sup>2</sup>として、上記電池

を 4.3 Vまで充電し、同じ電流密度で 3.1 Vまで放電させて放電容量を測定した。測定された放電容量を、正極活物質の単位質量当たり ( $\text{mA h/g}$ ) および単位体積当たり ( $\text{mA h/cm}^3$ ) に換算した値として表 4 に示した。なお、実施例 1、実施例 6、実施例 8、比較例 1 および比較例 2 のリチウム含有複合酸化物を用いた電池の正極の放電曲線を図 6 に示した。

表 4

正極活物質	放電容量	
	( $\text{mA h/g}$ )	( $\text{mA h/cm}^3$ )
実施例 1	148	702
実施例 2	145	684
実施例 3	143	669
実施例 4	141	656
実施例 5	139	642
実施例 6	136	622
実施例 7	150	713
実施例 8	152	724
実施例 9	153	734
実施例 10	153	737
比較例 1	70	294
比較例 2	112	491

本発明の実施例 1 ~ 10 のリチウム含有複合酸化物は、3.5 V以上の高い放電電位での作動が可能であり、136 ~ 153  $\text{mA h/g}$  と大きな放電容量を示したが、比較例 1、2 では 130  $\text{mA h/g}$  以下の放電容量であり、また、本発明のリチウム含有複合酸化物の方が真密度が大きいことから、単位体積当たりの放電容量に換算するとその差はより顕著となった。

さらに、上記リチウム含有複合酸化物の非水二次電池としての特性を評価するため、以下の構成で非水二次電池を作製した。

(実施例 1 1)

正極活物質として実施例 1 および実施例 9 のリチウム含有複合酸化物をそれぞれ単独で用いて非水二次電池を作製した。正極は、正極活物質 9.2 質量部、人造黒鉛 4.5 質量部、カーボンブラック 0.5 質量部、ポリフッ化ピニリデン 3 質量部を混合して作製したペーストをアルミニウム箔基材上に塗布し、乾燥後に加圧成形することにより得た。

負極は、天然黒鉛 9.2 質量部、低結晶性カーボン 3 質量部、ポリフッ化ピニリデン 5 質量部を混合して作製したペーストを銅箔基材上に塗布し、乾燥後に加圧成形することにより得た。

上記正極および負極を、厚みが  $16 \mu\text{m}$  の微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介して捲回し、電解液として、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比 1 : 2 の混合溶媒に LiPF<sub>6</sub> を  $1.2 \text{ mol/dm}^3$  の濃度で溶解させたものを用い、600 mA h の容量の円筒型非水二次電池を作製した。なお、正極活物質と負極活物質の質量比率 [ (正極活物質の質量) / (負極活物質の質量) ] は 1.9 とした。

#### (実施例 12)

正極活物質として、実施例 1 のリチウム含有複合酸化物を 70 質量% 、 LiCO<sub>2</sub> を 30 質量% の割合で混合して用いたこと以外は実施例 11 と同様の構成で非水二次電池を作製した。

#### (比較例 7)

正極活物質として、比較例 6 のリチウム含有複合酸化物、市販の非水二次電池に使用されている LiCO<sub>2</sub> および LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> をそれぞれ単独で用いたこと以外は実施例 11 と同様の構成で非水二次電池を作製した。

上記実施例 11 、実施例 12 および比較例 7 の非水二次電池について、サイクル特性および高温貯蔵特性を評価した。サイクル特性は、1 C

(600 mA) の電流値で充放電を行ったときの、サイクル初期の放電容量に対する100サイクル後の放電容量の割合〔容量維持率(%)〕で評価した。高温貯蔵特性は、電池を60°Cで20日間保持する貯蔵試験を行ったときの貯蔵前後での放電容量の変化、すなわち、1Cの電流5値で充放電を行ったときの放電容量を貯蔵前後で比較し、貯蔵前の放電容量に対する貯蔵後の放電容量の割合〔容量維持率(%)〕で評価した。これらの特性評価の結果を表5に示した。

表5

電池	正極活物質	容量維持率(%)	
		サイクル特性	高温貯蔵特性
実施例11	実施例1	96	97
	実施例9	98	98
実施例12	実施例1+LiCoO <sub>2</sub>	94	96
	比較例6	92	87
比較例7	LiCoO <sub>2</sub>	88	91
	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	93	90

15 本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質として用いた実施例11および実施例12の非水二次電池は、厚みが16 μmと薄いセパレータを用いたにもかかわらず、サイクル特性および高温貯蔵特性に優れていたが、本発明の範囲外の組成となる比較例6や、市販の非水二次電池で用いられているLiCoO<sub>2</sub>あるいはLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>を正極活物質として用いた比較例7の非水二次電池は、サイクル特性および高温貯蔵特性が本発明のものより劣っていた。

また、実施例11と実施例12の電池を2C (1200 mA) で放電させ、大電流放電での特性を調べたところ、実施例11の電池の放電容量が525 mAhであったのに対し、実施例12の電池では573 mA hと特性の顕著な向上が認められた。これは、リチウム含有コバルト酸化物を本発明のリチウム含有複合酸化物に混合して用いたことによるも

のである。

(実施例 1 3)

さらに、負極活物質として、Siと炭素質材料とを複合化した材料を用いて非水二次電池を作製した。Si粉末と人造黒鉛とを遊星ポールミルで混合して複合化し、得られた複合体をふるい分けして負極活物質とした。正極活物質として、実施例1のリチウム含有複合酸化物を用い、他は実施例1.1と同様の構成で非水二次電池を作製した。ただし、正極活物質と負極活物質の質量比率は6.6とした。この電池では、負極活物質として高容量材料を用いたことにより、正極活物質の質量比率を高めることができたため、実施例1.1と同一サイズで放電容量を約7%大きくすることができた。

上記非水二次電池について、2C放電での放電容量を測定したところ605mA hとなり、大電流放電でも優れた特性を有する電池を実現することができた。これは、正極活物質の質量比率を高めたことにより、放電時の正極活物質への負荷が軽減され、電圧降下が減少したためと考えられる。

産業上の利用の可能性

以上説明したように、本発明では、一般式 $L_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)}\frac{1}{2}Mn_{(1-x-y-\delta)}\frac{1}{2}MyO_2$ 〔ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ （ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$ のとき）または $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ （ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$ のとき）であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕で表される組成を有することにより、結晶構造の安定性が高く、充放電の可逆性が良好で、高密度のリチウム含有複合酸化物を提供

することができる。

さらに、上記リチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いることにより、高容量で耐久性に優れた非水二次電池を提供することができる。上記リチウム含有複合酸化物は、資源的に豊富で安価なMnを主要な構成元素の1つとしているので、大量生産にも適しており、またコスト低減にも貢献できるものである。

## 請求の範囲

1. 一般式  $L_i_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$ のとき) または $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$ のとき) であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素] で表される組成を有することを特徴とするリチウム含有複合酸化物。
- 10 2. 前記リチウム含有複合酸化物が、少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを焼成することにより形成された請求項1に記載のリチウム含有複合酸化物。
3. 前記一般式において、 $0 < y \leq 0.4$ である請求項1に記載のリチウム含有複合酸化物。
- 15 4. 前記一般式において、 $0.2 < y \leq 0.4$ である請求項1に記載のリチウム含有複合酸化物。
5. 前記一般式において、 $-0.015 \leq x + \alpha \leq 0.015$ である請求項1に記載のリチウム含有複合酸化物。
- 20 6. 一般式  $L_i_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$ のとき) または $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$ のとき) であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素] で表される組成を有するリチウム含有複合酸化物の製造方法であって、少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを焼成する

ことを特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法。

7. 正極活物質からなる正極、負極活物質からなる負極、および非水電解質を備えた非水二次電池であって、前記正極活物質が、一般式  $L_i^{1+x+\alpha} Ni_{(1-x-y+\delta)/2} Mn_{(1-x-y-\delta)/2} M_y O_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$ のとき) または $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$ のとき)] であって、MはT i、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素] で表される組成を有するリチウム含有複合酸化物であることを特徴とする非水二次電池。

8. 前記リチウム含有複合酸化物が、少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを焼成することにより形成された請求項7に記載の非水二次電池。

9. 前記一般式において、 $0 < y \leq 0.4$ である請求項7に記載の非水二次電池。

10. 前記一般式において、 $0.2 < y \leq 0.4$ である請求項7に記載の非水二次電池。

11. 前記一般式において、 $-0.015 \leq x + \alpha \leq 0.015$ である請求項7に記載の非水二次電池。

12. 前記正極活物質が、リチウム含有コバルト酸化物を活物質全体の50質量%以下の範囲で混合してなる請求項7に記載の非水二次電池。

13. 前記正極活物質と前記負極活物質の質量比率 [(正極活物質の質量) / (負極活物質の質量)] が、1.5~3.5である請求項7に記載の非水二次電池。

14. 前記負極活物質が、リチウムと合金を形成することが可能な元

素、それらの元素を主体として含む合金、リチウム含有複合窒化物、およびそれらの材料と炭素質材料との複合体からなる群から選択された少なくとも1つである請求項7に記載の非水二次電池。

15. 前記非水電解質が、鎖状エステルを含有する請求項7に記載の非水二次電池。  
5

16. 前記鎖状エステルが、非水電解質に含有される全有機溶媒の50体積%以上を占めている請求項15に記載の非水二次電池。

17. 前記正極と前記負極との間に、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みのセパレータを用いた請求項7に記載の非水二次電池。

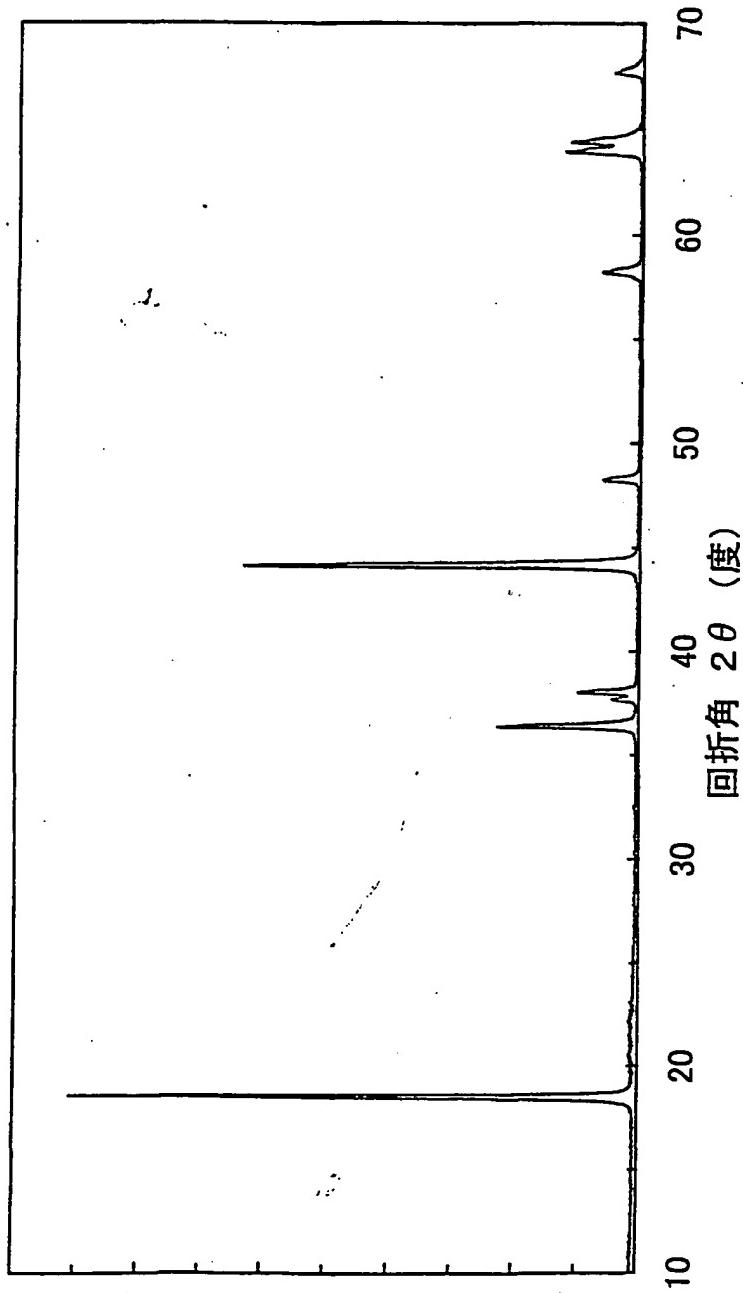


FIG. 1

回折強度

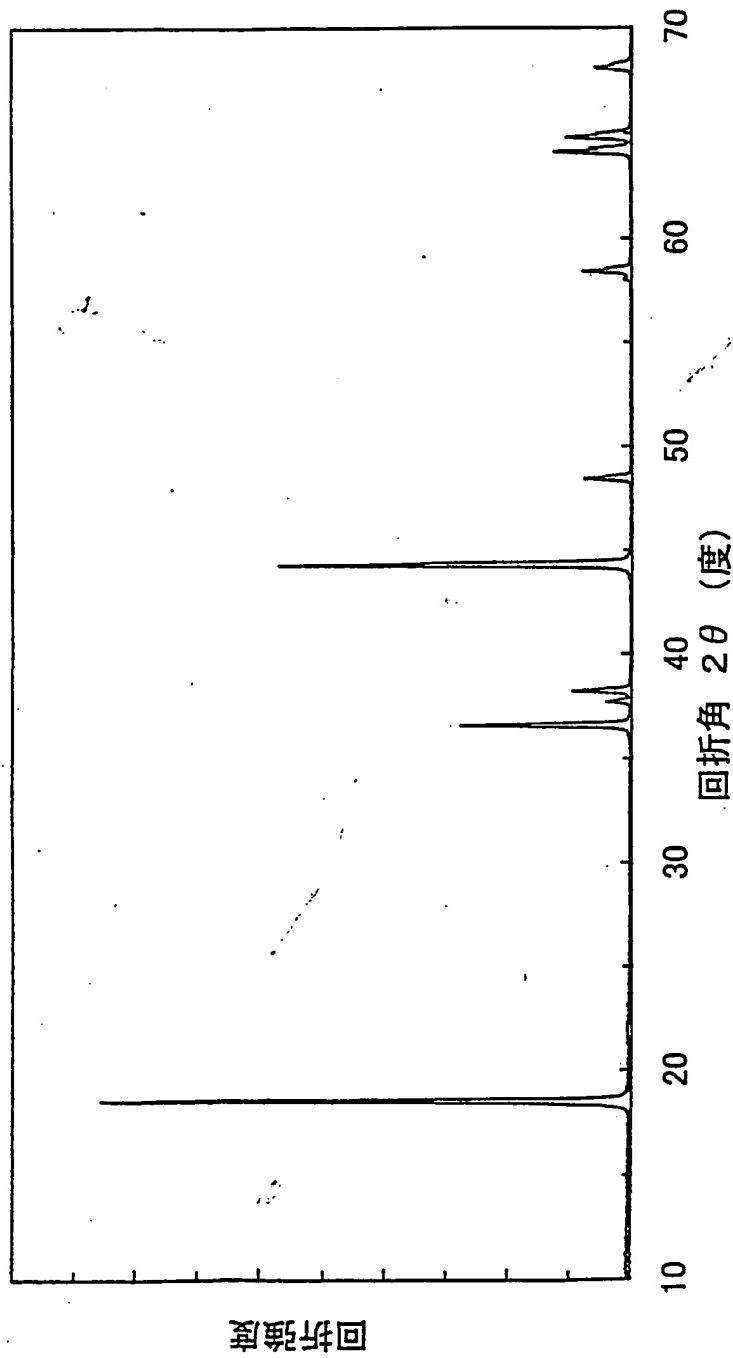


FIG. 2

回折強度

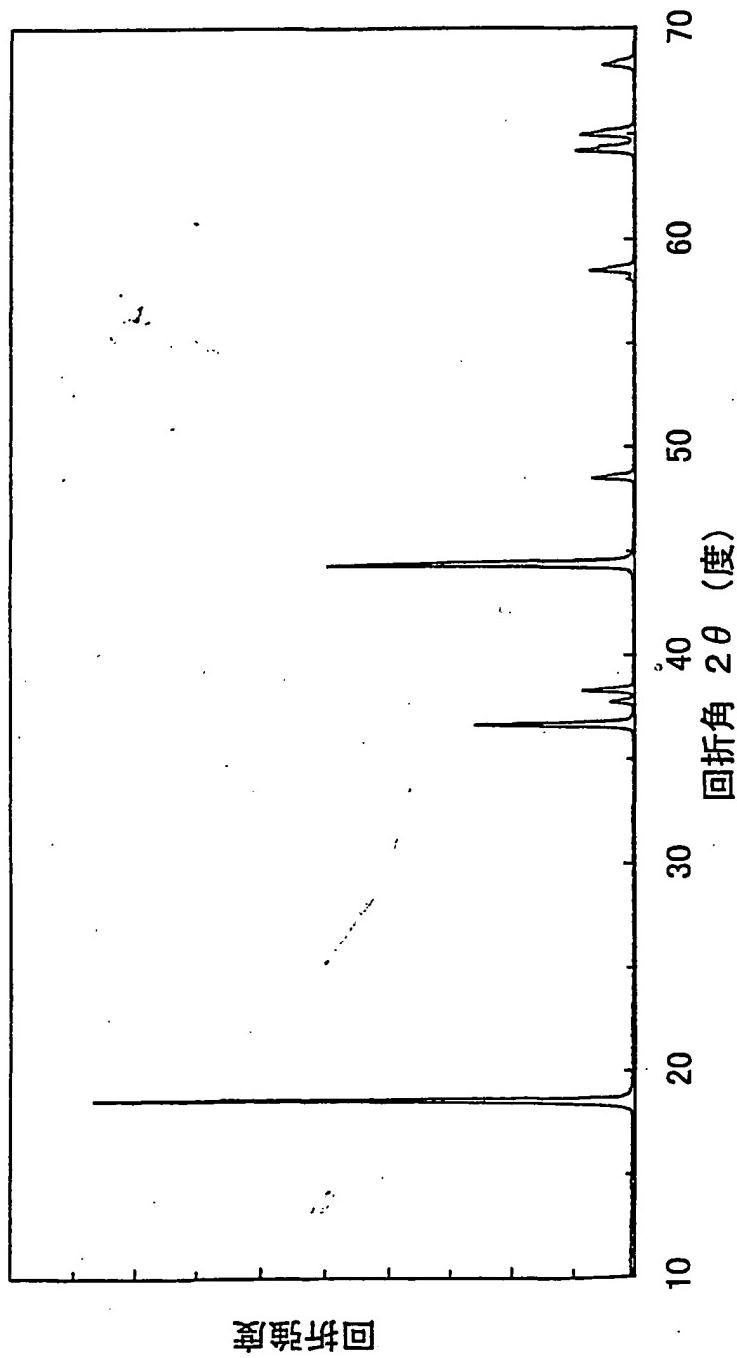
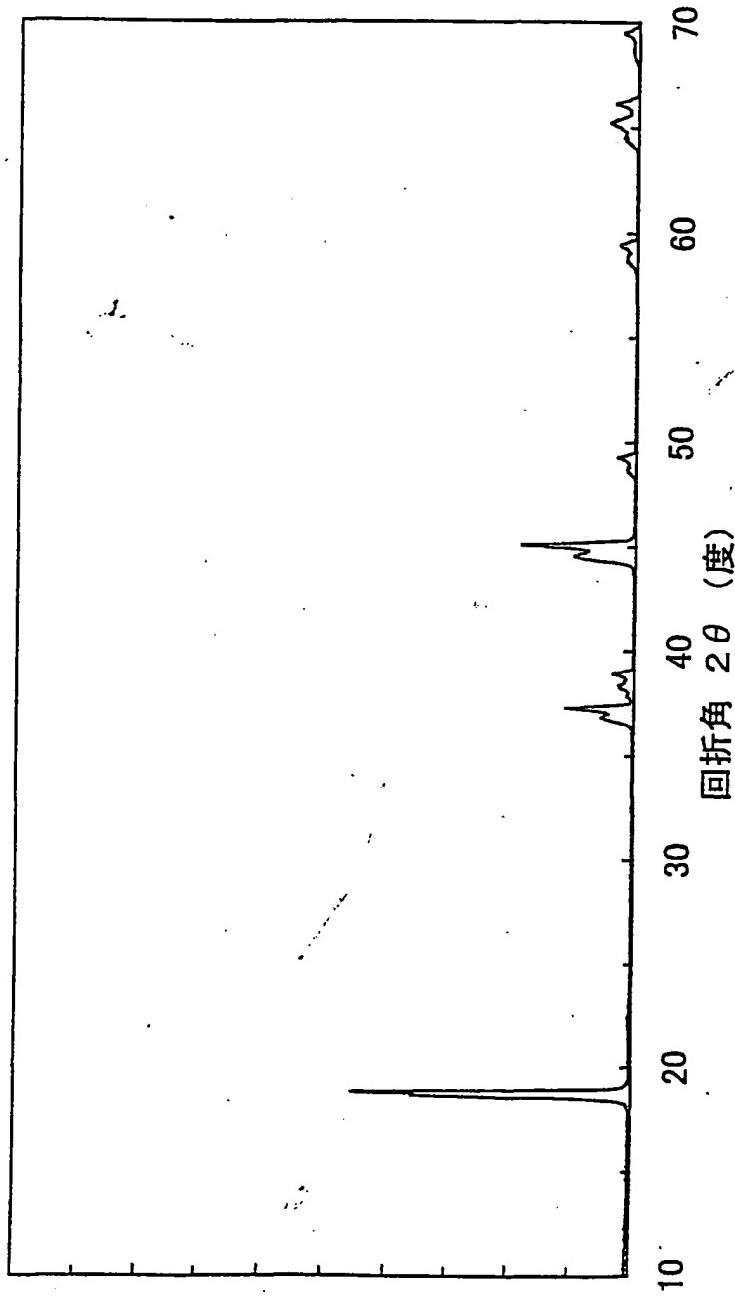


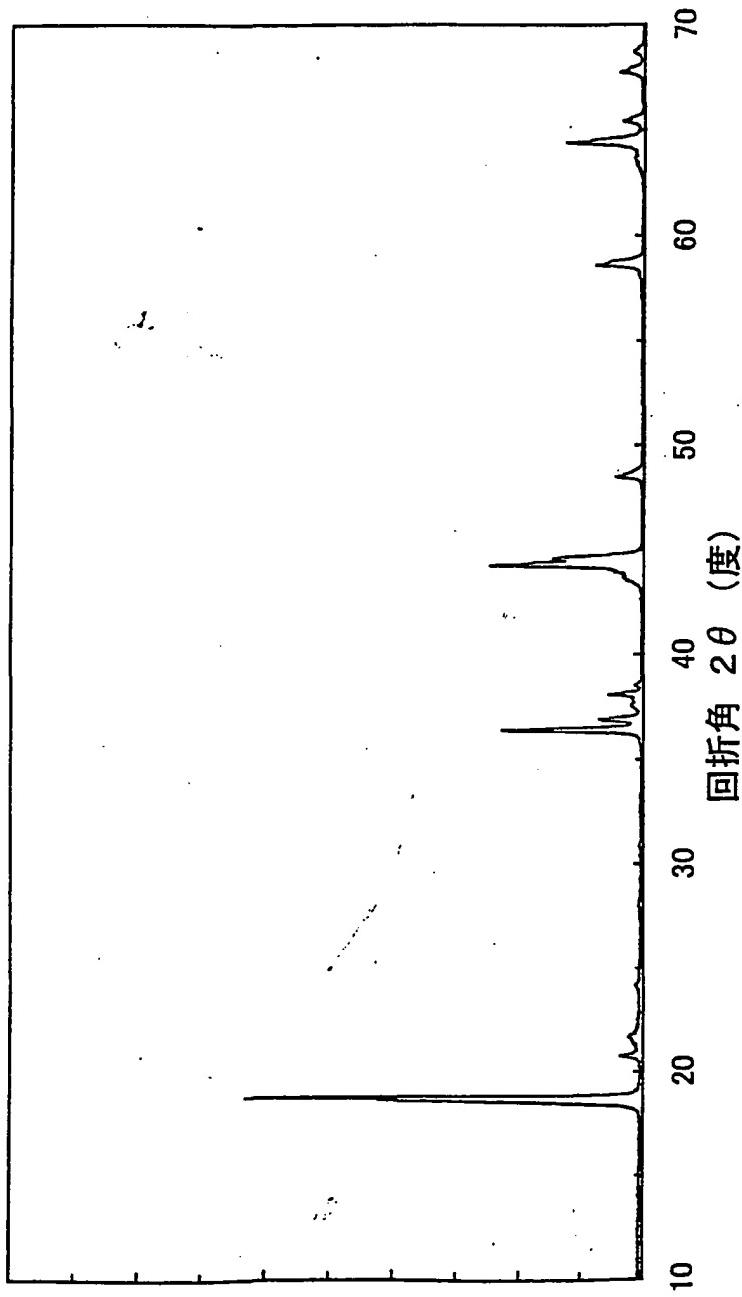
FIG. 3

回折角



回折強度

FIG. 4



回折  
强度

FIG. 5

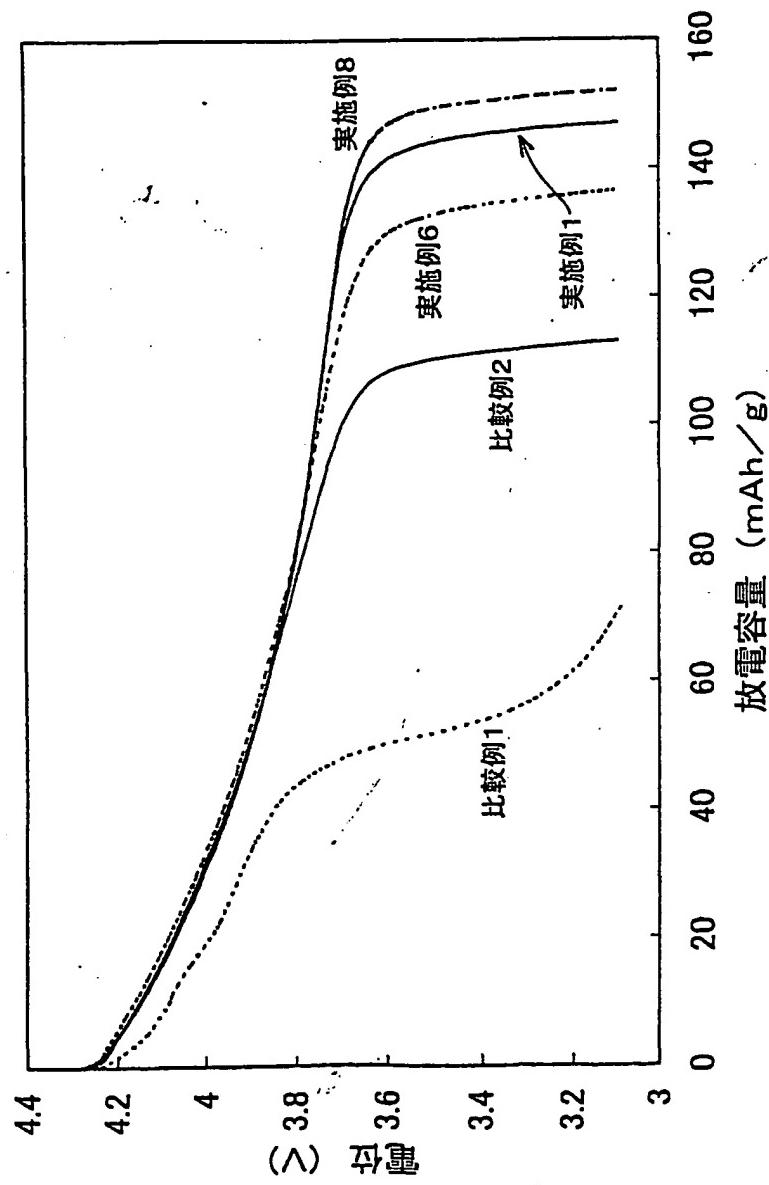


FIG. 6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09967

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C01G53/00, H01M4/02, H01M4/58, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C01G53/00, H01M4/02, H01M4/58, H01M10/40Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-223122 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 11 August, 2000 (11.08.2000), Claims; working example; Table 1; Par. Nos. [0051] to [0055] (Family: none)	1-17
X	JP 2000-260432 A (Mitsubishi Electric Corporation), 22 September, 2000 (22.09.2000), Claims; working example; comparison example; Table 1 (Family: none)	1-17
X	JP 2000-195516 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 July, 2000 (14.07.2000), Claims; working example; Table 1; Par. Nos. [0010] to [0013] (Family: none)	1-17
X	JP 11-354156 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 December, 1999 (24.12.1999), Claims; experimentation; Table 1; Par. Nos. [0010] to [0013] (Family: none)	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 08 January, 2002 (08.01.02)	Date of mailing of the international search report 22 January, 2002 (22.01.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Faxsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09967

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-315860 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 November, 1999 (29.11.1999), Claims; working example (Family: none)	12
A	JP 11-219726 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 10 August, 1999 (10.08.1999), Claims; working example (Family: none)	13
A	JP 11-250890 A (Toray Industries, Inc.), 17 September, 1999 (17.09.1999), Claims; working example (Family: none)	17

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/09967

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))  
Int. Cl' C01G53/00, H01M4/02, H01M4/58, H01M10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))  
Int. Cl' C01G53/00, H01M4/02, H01M4/58, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-223122 A(三洋電機株式会社)2000.08.11, 特許請求の範囲, 実施例, 表1, 【0051】-【0055】(ファミリーなし)	1-17
X	JP 2000-260432 A(三菱電機株式会社)2000.09.22, 特許請求の範囲, 実施例, 比較例, 表1 (ファミリーなし)	1-17
X	JP 2000-195516 A(三洋電機株式会社)2000.07.14, 特許請求の範囲, 実施例, 表1, 【0010】-【0013】(ファミリーなし)	1-17

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑惑を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 08.01.02	国際調査報告の発送日 22.01.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 大工原 大二 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-354156 A(三洋電機株式会社)1999.12.24, 特許請求の範囲, 実験1,表1,【0010】-【0013】(ファミリーなし)	1-17
A	JP 08-315860 A(富士写真フィルム株式会社)1999.11.29, 特許請求 の範囲, 実施例(ファミリーなし)	12
A	JP 11-219726 A(三菱化学株式会社)1999.08.10, 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	13
A	JP 11-250890 A(東レ株式会社)1999.09.17, 特許請求の範囲, 実施 例(ファミリーなし)	17

(12) International application publication based on the Patent Cooperation Treaty

(19) World Intellectual Property Organization, the International Bureau

(43) International Publication Date      (10) International Publication Number  
Year 2002, May 23 (23.05.2002)      WO 02/40404 A1

(51) International Patent Classification<sup>7</sup>: C01G 53/00, H01M 4/02, 4/58. 10/40

(21) International Application Number: PCT/JP01/09967

(22) International Application Date: November 14, 2001 (14.11.2001)

(25) Language of International Application: Japanese

(26) Language of International Publication : Japanese

(30) Priority Data:

Japanese Patent Application 2000-350307

November 16, 2000 (16.11.2000) JP

Japanese Patent Application 2001-282767

September 18, 2001 (10.09.2001) JP

(71) Applicant (On all designated countries excluding USA)

HITACHI MAXELL, LTD. [JP/JP]

1-1-88, Ushitora, Ibaragi-shi, Osaka-fu, 567-8567, Osaka (JP)

(72) Inventor(s); and

(75) Inventor(s)/Applicant (only on USA):

Atsushi UEDA [JP/JP]: 1-39, Higashi Fujita-cho, Hirakata-shi, Osaka-fu, 573-0044, Osaka (JP).

Kazutaka UCHITOMI [JP/JP]: 1-12-34-101, Higashi, Senrigaoka, Settsu-shi, Osaka-fu, 566-0011, Osaka (JP).

Shigeo AOYAMA [JP/JP]: 17-11, Midori-cho, Otsu-shi, Shiga-ken, 520-0221, Shiga (JP).

(74) Agent

IKEUCHI, SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS: OAP Tower 26<sup>th</sup>  
Floor, 8-30, 1-chome, Tenmabashi, Kita-ku, Osaka-shi, 530-6026, Osaka (JP).

(81) Countries of Designation (domestic):

AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,  
,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,  
KG,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,  
NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,  
TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(84) Countries of Designation (regional):

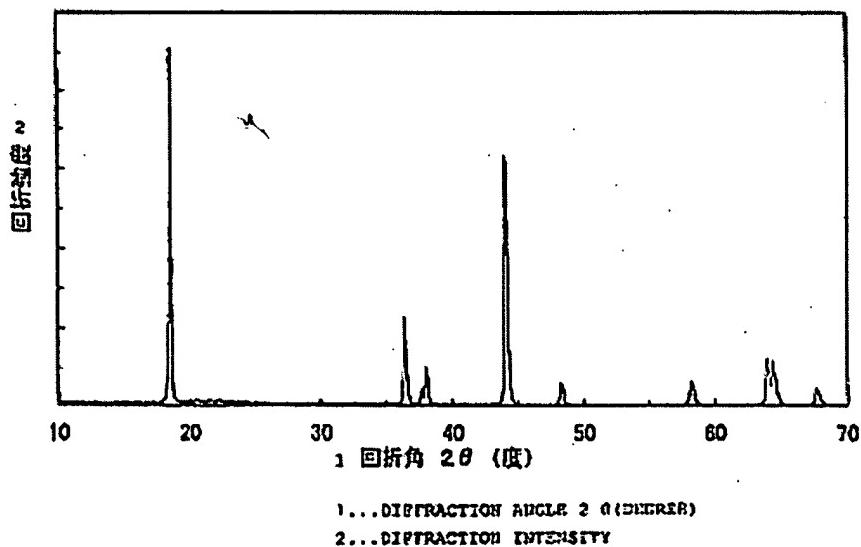
ARIPO patents (GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW), Eurasia  
patents (AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM), European patents  
(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR), OAPI  
patents (BF,FJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG)

Make reference to the "Guidance Notes for Codes and Abbreviations" that is cited at the beginning of each PCT gazette that is published periodically.

Attached Publication Documents: International Search Report

(57) Abstract:

To offer a lithium-containing composite oxide that shows high capacity, high density, and excellent reversibility of charge and discharge of which crystal structure of layer form is stabilized through having a composition shown with general formula of  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{MyO}_2$  [however, it is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0 \leq y \leq 0.4$ ; and it is  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (however, when it is  $0 \leq y \leq 0.2$ ) or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (however, when it is  $0.2 < y \leq 0.4$ ); and M is one or more types of elements selected from a group comprising Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge and Sn]; and to realize a nonaqueous secondary cell with high capacity and excellent durability through use of that as a positive electrode.



## SPECIFICATION

[Note: All names, addresses, company names, and brand names are translated in the most common manner. Japanese language does not have singular or plural words unless otherwise specified with numeral prefix or general form of plurality suffix. Each page of the original document bears WO 02/40404 and PCT/JP01/09967 at the top and page number at the bottom; and these are not repeated in the translation. The symbol of  $\leq$  that is used in the translation indicates meaning of less than or equal to.  
Translator's note]

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

### LITHIUM-CONTAINING COMPOSITE OXIDE AND NONAQUEOUS SECONDARY CELL USING THE SAME, AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

#### TECHNICAL FIELDS

This invention relates to a lithium-containing composite oxide that can be used as a positive electrode material of a nonaqueous secondary cell, and a nonaqueous secondary cell using the same, and method for manufacturing the same.

#### BACKGROUND TECHNOLOGIES

With advancement of portable electronic machinery and equipment such as portable telephone or notebook type personal computers, or commercialization of electric car in recent years, there have been rise on the needs for secondary cells that are smaller, lighter weight, and higher capacity. Currently, as high capacity secondary cells capable of responding to said requirements, nonaqueous secondary cells represented with lithium secondary cell using  $\text{LiCoO}_2$  as a positive electrode and carbon group material as a negative electrode are commercialized. Said lithium secondary cell is attracting much attention as a power supply for portable electronic machinery and equipment from the standpoint of its high energy density and possible reduction in size as well as weight.

The  $\text{LiCoO}_2$  that is used as a positive electrode material for this lithium secondary cell is often used as a suitable active substance for its easy manufacturing and easy handling. However, because  $\text{LiCoO}_2$  is manufactured by using Co that is a rare metal as its raw material, scarcity of this natural resource is anticipated to become a serious situation in future. In addition, as price of cobalt itself is high and shows a large price fluctuation, development of positive electrode material that is of a reasonable cost with a stable supply capability is desired.

And therefore, as the positive electrode material for a lithium secondary cell, much hope has been placed on the material of lithium manganese oxide group material instead of LiCoO<sub>2</sub>. Among said material, lithium manganese oxides showing a spinel-type structure including Li<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, or LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and the like are attracting much attention; and in particular, researches on LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> are being carried out actively as it is capable of charge and discharge at such voltage range close to 4V against Li (Japanese Patents, Kokai Hei 6 [1994]-76824 publication, Kokai Hei 7[1995]-73883 publication, Kokai Hei 7[1995]-230802, or Kokai Hei 7[1995]-245106 publication and the like).

Incidentally, although the theoretical discharge capacity of LiCoO<sub>2</sub> is 274 mAh/g, when it is subjected to a deep charge and discharge, LiCoO<sub>2</sub> initiates a phase change to affect its cycle life, and therefore, the practical discharge capacity of the actual lithium secondary cell falls within a range of 125 ~ 140 mAh/g.

To this, although the theoretical discharge capacity of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is 148 mAh/g, this LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> also initiates a phase change during charge and discharge in the same manner as that of the LiCoO<sub>2</sub>, and furthermore, when a carbon group material is used as a negative electrode material, due to a large irreversible capacity of the carbon group material, it results in reduction of the discharge capacity that can be used when it is formed as an actual cell to about 90 ~ 105 mAh/g. As it is clear from this, when using LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a positive electrode active substance, it is not possible to increase the cell capacity to greater than the case that uses LiCoO<sub>2</sub> as a positive electrode active substance.

In addition, to the fact that the true density of LiCoO<sub>2</sub> being 4.9 ~ 5.1 g/cm<sup>3</sup>, the true density of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is as fairly low as 4.0 ~ 4.2 g/cm<sup>3</sup>; and when a charging [filling] property as a positive electrode active substance is considered, it would present further inconvenience from the standpoint of capacity.

Furthermore, regarding lithium secondary cells using LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a positive electrode active substance, it presents a problem of worse cycle characteristics compared to that of the LiCoO<sub>2</sub> group cells due to the structure of the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> itself that remains unstable during the time of charge and discharge.

Studies have been conducted on use of layer-form lithium manganese oxide such as LiMnO<sub>2</sub> as a positive pole material having a different structure from that of the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> to solve thus problems. However, results of detailed studies on this oxide that was made by the inventors identified that physical properties such as structure or characteristics to show prominent variations based on the composition of the compounds, in particular, presence/absence of the elements that constitute oxide other than Li and Mn, or types and their quantity ratio as well as the process till forming of said oxide.

For instance, when composition of spinel-type lithium manganese oxide ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) happens to fluctuate causing average number Mn to approach toward 3 [trivalent] form, distortion occurs on the crystal structure of above-explained oxide to show a phase change from a spinel structure of a cubic system to 4 [tetragonal system] and forms  $\text{LiMnO}_2$ . Because this phase change from cubic system to tetragonal system occurs along with charge and discharge at the potential range of near 3V against lithium, it cannot be used in the same manner as that of above-explained lithium secondary cell in which charge and discharge are conducted at the voltage close to 4V.

In addition, when the constitution mole ratio (Li/Mn) of Li and Mn happens to be set as 1, crystal structure of  $\text{LiMnO}_2$  shows an orthorhombic system due to the Jahn-Teller effect caused by trivalent Mn.

According to this compound ( $\text{LiMnO}_2$ ), charge and discharge are possible in electrochemical manner at the range of 0~1.0 of Li quantity ratio to show discharge capacity of about 285 mAh/g in a theoretical manner. However, with increase in ratio of quadrivalent [tetravalent] Mn during the time of initial charging state, phase transition to a spinel structure occurs, and therefore, it not only shows difference in shapes of charge and discharge curve of initial state and charge and discharge curve of second time hereafter, but also discharge capacity shows a fair reduction from that of the theoretical value when discharging is stopped at 3.5V or higher voltage. Furthermore, because it causes structural change based on the shift in Mn with charge and discharge, it presents problems of not possible quick charge and discharge because it displays poor cycle durability.

And therefore, in order to put layer-form lithium manganese oxide such as  $\text{LiMnO}_2$  to a practical application, it was considered necessary to solve such subjects as stabilization of crystal structure, higher capacity through improved reversibility during charge and discharge, and durability during charge and discharge cycle.

#### DISCLOSURE OF THIS INVENTION

This invention was done through accumulation of vigorous studies conducted in order to solve said conventional problems; and it is characterized by the fact that it offers a lithium-containing composite oxide with stable structure, reversibility of charge and discharge, excellent durability against charge and discharge cycles, high energy density per volume; and in addition, it offers a nonaqueous secondary cell with excellent durability such as cycle characteristics that uses this as its positive electrode.

That is to say, this invention's lithium-containing composite oxide is characterized by the fact that it has a composition shown with a general formula of  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  [however, it is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x \leq +\alpha \leq 0.05$ ,  $0 \leq y \leq 0.4$ , and  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (however, when it is  $0 \leq y \leq 0.2$ ) or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (however, when it is  $0.2 \leq y < 0.4$ ); and M shows one or more types of elements selected from a group comprising Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, and Sn].

In addition, this invention's manufacturing method of lithium-containing composite oxide refers to the manufacturing method of lithium-containing composite oxide that has a composition shown with a general formula of  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  [however, it is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0 \leq y \leq 0.4$ ; and it is  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (however, when it is  $0 \leq y \leq 0.2$ ), or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (however, when it is  $0.2 < y \leq 0.4$ ); and M is one or more elements selected from a group comprising Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge and Sn]; and it is characterized by the fact that it fires [bake] a composite compound that includes at the least Ni and Mn as constitution elements and a Li compound.

In addition, this invention's nonaqueous secondary cell is a nonaqueous secondary cell that is equipped with a positive electrode composed of positive electrode active substance, a negative pole composed of negative electrode active substance, and nonaqueous electrolyte, and it is characterized by the fact that said positive electrode active substance is the lithium-containing composite oxide having a composition that is shown with a general formula of  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  [however, it is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0 \leq y \leq 0.4$ , and it is  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (however, when it is  $0 \leq y \leq 0.2$ ), or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (however, when it is  $0.2 < y \leq 0.4$ ); and M is one or more elements selected from a group comprising Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, and Sn].

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES

Figure 1 illustrates a graph of X-ray diffraction pattern of lithium-containing composite oxide that is synthesized in the example 1 of this invention.

Figure 2 illustrates a graph of X-ray diffraction pattern of lithium-containing composite oxide that is synthesized in the example 8 of this invention.

Figure 3 illustrates a graph of X-ray diffraction pattern of lithium-containing composite oxide that is synthesized in the example 9 of this invention.

Figure 4 illustrates a graph of X-ray diffraction pattern of lithium-containing composite oxide that is synthesized in the comparative example 4 of this invention.

Figure 5 illustrates a graph of X-ray diffraction pattern of lithium-containing composite oxide that is synthesized in the comparative example 5 of this invention.

Figure 6 illustrates a graph showing discharge curves of positive pole [electrode] of the cell using lithium-containing composite oxide synthesized in the example 1, example 6, example 8, comparative example 1, and comparative example 2 of this invention as a positive electrode.

## OPTIMUM EMBODIMENT OF THIS INVENTION

This invention is explained more specifically below with the embodiment of this invention. This invention's lithium-containing composite oxide is the composite oxide that is shown with a general formula of  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  [however, it is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0 \leq y \leq 0.4$ ; and it is  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (however, when it is  $0 \leq y \leq 0.2$ ), or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (however, when it is  $0.2 < y \leq 0.4$ ); and M is one or more types of elements selected from a group comprising Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, and Sn]; and this is the composite oxide with very limited composition range of which composition is centered at the one that includes at the least Ni and Mn as its constitution elements of which quantity ratio of Ni and Mn being 1:1.

According to this invention, reasons for selection of lithium-containing composite oxide within limited composition range as explained above are shown below. That is to say, in the case of lithium manganese oxide, when ratio of trivalent Mn happens to increase, it initiates a problem that a distortion occurs on the crystal structure due to Jahn-Teller effect to reduce potential of charge and discharge as explained earlier. And therefore, although it is necessary to set the number of Mn to close to quadrivalent [tetravalent], with increase in quadrivalent Mn ratio, phase transition to a spinel-type structure occurs easily to require an implementation of crystal structure stabilization.

To above-explained subjects, these inventors considered that it is effective to either increase average number of Mn by including excess Li in  $\text{LiMnO}_2$ , or to substitute Mn of  $\text{LiMnO}_2$  with elements, for instance, Co or Ni, capable of constructing a layer-form lithium-containing composite oxide stably; and they conducted studies on quantity ratio of Li, types of substitution elements, and its quantity ratio in details.

As a result, they found possible to obtain a lithium-containing composite oxide showing a stabilized crystal structure of layer form, reversibility of charge and discharge at potential range close of 4V, and excellent durability against charge and discharge cycle by having such composition range that is explained below. A composition that is shown with a general formula of  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  of which quantity ratio of Ni and Mn becomes  $\frac{1}{2} : \frac{1}{2}$ , that is to say, 1:1 is used as a base, and refers to the composition in which Ni and Mn are each substituted with Li by  $x/2$  respectively, and quantity ratio of Ni and Mn each slides from  $\frac{1}{2} : \frac{1}{2}$  by  $\delta/2$  and  $-\delta/2$  respectively, and quantity ratio of Li has the width of  $\alpha$ , and in addition, Ni and Mn are each substituted with element M (however, M is one or more elements selected from a group comprising Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, and Sn) by  $y/2$  respectively; and in other words, the composition range shown with a general formula of  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  [however, it is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0 \leq y \leq 0.4$ ; and it is  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (however, when it is  $0 \leq y \leq 0.2$ ), or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (however, when it is  $0.2 < y \leq 0.4$ ); and M is one or more elements selected from a group comprising Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, and Sn]. In particular, it was also found that lithium-containing composite oxide showing more excellent characteristics can be formed when it is  $y > 0$ , in other words, when element M is added.

This is considered due to that average value number Mn in the lithium-containing composite oxide takes the value that is close to 4 [quadrivalent] (about 3.3 ~ 4 value), and during doping and de-doping of Li at charge and discharge, it is possible to control the shift of Mn in the crystal. Furthermore, according to this invention, value measured through X-ray absorption spectrum (XAS) was used as the value number of Mn.

In addition, when X-ray diffraction measurement using CuK $\alpha$  rays is conducted on the lithium-containing composite oxide having at the least Ni and Mn as constitution elements and shows a stable layer-form structure, charge and discharge reversibility, and excellent durability against charge and discharge cycle as explained above, it was found to be the single phase composite oxide of which diffraction pattern shows the same characteristics as those of LiNiO<sub>2</sub> indicating presence of one each diffraction peak that is equivalent to the diffraction peaks (003) and (104) of LiNiO<sub>2</sub>, and are located at nearby 18° and 44° diffraction angle 2θ.

Furthermore, results of detailed studies on the diffraction peaks show characteristics including area of diffraction peaks of above-explained nearby 18° and nearby 44°, in other words, when integration intensity is set as I<sub>18</sub> and I<sub>44</sub> respectively, that ratio I<sub>44</sub>/I<sub>18</sub> is 0.9 < I<sub>44</sub>/I<sub>18</sub> ≤ 1.2 (however, when it is 0 ≤ y ≤ 0.4), or 0.7 ≤ I<sub>44</sub>/I<sub>18</sub> ≤ 1 (however, when it is 0.2 < y ≤ 0.4); and in addition, difference θ<sub>a</sub> of diffraction angles (2θ) of above-explained two diffraction peaks within a range of 63° ~ 66° being 0.3° ≤ θ<sub>a</sub> ≤ 0.6° (however, when it is 0 ≤ y ≤ 0.2), or 0.55° ≤ θ<sub>a</sub> ≤ 0.75° (however, when it is 0.2 < y ≤ 0.4).

The charge and discharge curves of such lithium-containing composite oxide show possible charge and discharge at voltage range of nearby 4V similar to that of the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> having a spinel-type structure; and it can be used as a substitute to LiCoO<sub>2</sub> that is the conventional positive electrode active substance.

Furthermore, it was also found that the lithium-containing composite oxide having above-explained composition to show as large as 4.55 ~ 4.95 g/cm<sup>3</sup> true density to indicate that is the material with a high volume energy density. Although true density of lithium-containing composite oxides, which include Mn at set range, may vary significantly based on the composition, it is considered to show a large value that is close to the true density of LiCoO<sub>2</sub> because structure is stabilized within above-explained narrow composition range, and single phase can be easily formed. In particular, it was found that the composition to takes a large value when it is close to the stoichiometric ratio, and it was also found that the composite oxide showing high density that is about at the least 4.7g/cm<sup>3</sup> is formed at -0.015 ≤ x+α ≤ 0.015.

In addition, as explained above, this invention's lithium-containing composite oxide uses the composition of 1:1 Ni and Mn as in the case of  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  as a base; and when further detailed studies were conducted on the composition, it was found that lithium-containing composite oxide showing particularly excellent characteristics can be obtained from the composition of which quantity ratio of Ni, Mn and M showing 1:1:1, that is to say, at the nearby composition that is shown with a general formula of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{M}_{1/3}\text{O}_2$  and shows  $y=1/3$ .

According to above-explained general formula of  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  (however, M is one or more types of elements selected from a group comprising Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, and Sn), although it allows only the small value of slippage on the quantity ratio ( $\delta/2$ ) of Ni and Mn within a composition range of  $0 \leq y \leq 0.2$ , level of stability of crystal structure becomes higher at the composition range of  $0.2 < y \leq 0.4$  to allow easy formation of a single phase, and therefore, even when said slippage of quantity ratio of Ni and Mn may happens to be large, it is possible to obtain a subjected lithium-containing composite oxide. As a result, when it is  $0 \leq y \leq 0.2$  in above-explained general formula, the range that can be taken by  $\delta$  becomes as narrow as  $-0.1 \leq \delta \leq 0.2$  while on the other hand, when it is  $0.2 < y \leq 0.4$ , the range that can be taken by  $\delta$  becomes as broad as  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ .

Furthermore, it became clear that at the composition range of  $0.2 < y \leq 0.4$ , because true density becomes larger than the compound with composition range of  $0 \leq y \leq 0.2$ , this is the material suited for attainment of higher capacity. That is to say, to the fact that in the case of compound with the stoichiometric composition, true density within composition range of  $0.2 < y \leq 0.4$ , its true density being about  $4.75 \sim 4.95 \text{ g/cm}^3$ , and to this, its true density at the composition range of  $0 \leq y \leq 0.2$  is about  $4.55 \sim 4.74 \text{ g/cm}^3$ .

At this time, the reason for setting the upper limit of y to 0.4 is based on  $y > 0.4$  composition, in order words, when substitution rate at element M happens to be greater than 0.4, hetero [varied] phase is formed within the subjected composite oxide to tend to cause problems of poor stability of the compound and the like.

Furthermore, use of compounds showing a very broad composition range including the composition range of this invention's lithium-containing composite oxide as a positive electrode material for nonaqueous cell has been already disclosed in the Japanese paten publications such as Patent No. 3064655 publication, Kokai Hei 9[1997]-199127 publication, Kokai Hei 10[1998]-69910 publication, or Kokai 2000-294242 publication and the like. However, none of the above explained discloses possible attainment of lithium-containing composite oxide showing particularly excellent characteristics at the composition range limited to nearby 1:1 Ni and Mn that is shown in this invention; and this invention cannot be easily conjectured from these prior arts.

Incidentally, it is very difficult for above-explained lithium-containing composite oxide to obtain its single phase by simply mixing Li compound, Mn compound and Ni compound and the like together, and firing [baking].

This is considered due to slow diffusion speed in solids such as Ni and Mn to cause difficult uniform diffusion of these during a synthesis reaction and does not allow a uniform distribution of said elements in thus formed oxide.

After conducting detailed studies on the method of synthesizing above-explained oxide, these inventors found that a single phase of this invention's lithium-containing composite oxide can be synthesized fairly easily by firing [baking] a composite compound that at the least includes Ni and Mn as constitution elements, and Li compound. That is to say, forming of a single phase can be made easy by synthesizing a composite compound that includes Ni and Mn as constitution elements beforehand, and by firing [baking] this along with a Li compound to uniformly distribute said metal elements during oxide forming reaction. It goes without saying that synthesis method of this invention's lithium-containing composite oxide is not limited to the above-explained method, and it appears that the physical properties of thus formed composite oxide, in other words, stability of structure, reversibility of charge and discharge, or true density and the like, to change significantly in accordance with what type of synthesis processes are implemented.

At this time, as said composite compound that includes at the least Ni and Mn as constitution elements, for instance, co precipitated compounds including at the least Ni and Mn, compounds prepared through a hydrothermal synthesis, or compounds prepared through a mechanical synthesis, and compounds prepared through heat treatment on these may be used; and oxides of Ni and Mn or hydroxides such as  $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ , or  $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{OOH}$  and the like may be used favorably. Furthermore, when synthesizing lithium-containing composite oxide that includes M (M is one or more types of elements selected from a group comprising Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, and Sn) as constitution element, subjected oxide can be prepared by mixing composite compound that includes at the least Ni and Mn, Li compound, and compound that includes M and firing [baking], and it is preferable to use the composite compound including Ni, Mn, and M to start with when it is possible. In addition, quantity ratio of Ni, Mn, and M in above-explained composite oxide can be selected appropriately in accordance with the composition of lithium-containing composite oxide subjected.

In addition, various lithium salts maybe used as above-explained Li compound; and for instance, lithium hydroxide.monohydrate, lithium nitrate, lithium carbonate, lithium acetate, lithium bromide, lithium chloride, lithium citrate, lithium fluoride, lithium iodide, lithium lactate, lithium oxalate, lithium phosphate, lithium pyruvate, lithium sulfate, or lithium oxide and the like may be mentioned; and among these examples, lithium hydroxide.monohydrate is best recommended for use from the standpoint of not generating carbonic acid gas, nitrogen oxide, or sulfur oxide and the like that ill affects the environment.

The composite compound that includes at the least Ni and Mn as constitution elements explained above and Li compound maybe mixed at the ratio in accordance with the composition of lithium-containing composite oxide that is nearly subjected; and for instance, this invention's lithium-containing composite compound may be synthesized by firing [baking] said mixture in an atmosphere that includes oxygen at about 700 ~ 1100°C for 1 ~ 24 hours.

Regarding the heat treatment during above-explained firing [baking], it is recommended to first heat to temperature (about 250 ~ 850°C) that is lower than firing temperature once to preheat by maintaining at that temperature, and then to raise to firing [baking] temperature to carry out the reaction rather than raising the temperature in one time up to the prescribed temperature. This may be considered due to that during the forming process of this invention's lithium-containing composite oxide, reaction between Li compound and composite compound that includes at the least Ni and Mn as constitution elements takes place in a stage-like-manner, and lithium-containing composite oxide is formed at the end through intermediate product. That is to say, when the temperature is raised to firing [baking] temperature in one time, Li compound and composite compound that includes at the least Ni and Mn as constitution elements would end up reacting partially till the last stage, and presents such problems as lithium-containing composite oxide that is formed through that may hinder the reaction of non-reacting substance, or damage uniformity of the composition. In addition, it is effective when heating is conducted in a stage-like-manner from the standpoint of reducing the time required for reaction process to provide a homogeneous lithium-containing composite oxide also. Although the time for this preheating is not particularly limited, it may be generally conducted for about 0.5 ~ 30 hours.

In addition, although it is all right to use a dry mixed mixture as it is at the process that fires [bakes] mixture of said Li compound and composite compound that includes at the least Ni and Mn as constitution elements, it is preferable when it is prepared by dispersing the mixture in a solvent such as ethanol to form a slurry, and mixing this for about 30 ~ 60 minutes in a planetary ball mill and the like and drying from the standpoint that it is possible to further enhance a homogeneous state of thus synthesized lithium-containing composite oxide.

As atmosphere of above-explained heating treatment, it is all right to conduct this in an atmosphere that includes oxygen, that is to say, atmosphere of mixture of inert gas such as argon, helium, or nitrogen and the like and oxygen gas. It is recommended to set the ratio of oxygen in the atmosphere to at the least 10% by volume ratio.

As for the flow rate of above-explained gas, it is preferable when it is set as at the least 1 dm<sup>3</sup>/minute per 100 g of said mixture, or more preferably, at 1 ~ 5 dm<sup>3</sup>/minute. When gas flow happens to be less, that is to say, when gas flow speed happens to be slow, the reaction proceeds non-uniformly to tend to produce impurities such as Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> and the like.

A nonaqueous secondary cell is prepared by using this invention's lithium-containing composite oxide that is prepared through the method above-explained as a positive electrode active substance in a manner, for example, explained below.

As a positive electrode, a positive electrode material to which above-explained lithium-containing composite oxide, auxiliary conductive agent such as scale-form graphite, or acetylene black and the like, and a binder such as polytetrafluoro ethylene or polyvinylidene fluoride and the like are added and mixed may be used as it is, or it may be coated or impregnated on a substrate that also works as a current collector to be unified with a substrate to be used. Regarding said substrate, for instance, metal mesh of aluminium, stainless steel, titanium, or copper and the like, or punching metal, expanded metal, formed metal, or metal foil and the like may be used.

Furthermore, although above-explained lithium-containing composite oxide may be only used as said positive electrode active substance, it is all right to mix with other active substance, or to use this as a composite body with other active substance. For instance, above-explained lithium-containing composite oxide shows poorer electron conductivity compared to that of lithium-containing cobalt oxide such as  $\text{LiCoO}_2$ , and it tends to generate a problem of discharge of large current, or large voltage decline at the end of discharge. However, when it is used by mixing with lithium-containing cobalt oxide that shows excellent electron conductivity, it is possible to control above-explained voltage decline to improve discharge characteristics. As this lithium-containing cobalt oxide, besides  $\text{LiCoO}_2$ , compound such as  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  and the like of which part of Co is substituted with other elements such as Ni may be used. In this case, when ratio of lithium-containing cobalt oxide is increased too much, durability of high temperature storage characteristic tends to decline, and it is necessary to set the ratio to at most 50% by percentage mass based on total active substance.

In addition, lithium or lithium-containing compound is generally used as a negative pole active substance that is used opposite to above-explained positive electrode; and as such lithium-containing compound, lithium alloys such as Li-Al alloy, Li-Pb alloy, Li-In alloy, or Li-Ga alloy and the like, Si, Sn, or Mg-Si alloy and the like, or elements capable of forming alloys with lithium, and alloys having these as main body may be mentioned. Furthermore, besides oxide group material such as Sn oxide or Si oxide and the like, it is all right to use carbonaceous material such as graphite or carbon fiber, or lithium-containing composite nitride also. In addition, the ones that is a composite of plural numbers of materials explained above may be used; and composite of carbon material and Si may be also used favorably. Furthermore, preparation of negative electrode may be conducted by using the same method as in the case of above-explained positive electrode.

Regarding the ratio of active substance in above-explained positive electrode and negative electrode, although it may vary according to the types of negative electrode active substance, it is possible to utilize the characteristics of above-explained lithium-containing composite oxide well by generally setting as (mass of positive electrode active substance)/(mass of negative electrode active substance) = 1.5 ~ 3.5. However, when using elements capable of forming alloys with lithium, alloys having these elements as main body, lithium-containing composite nitride, or composite of these materials and other constitution elements such as carbonaceous material as the negative pole active substance, it is recommended to set to (mass of positive electrode active substance)/(mass of negative electrode active substance) = 4 ~ 7 because capacity of negative electrode based on above-explained percentage becomes too large.

Regarding nonaqueous electrolyte in this invention's nonaqueous secondary cell, it is all right to use a liquid-firm electrolyte of organic solvent system in which electrolyte is dissolved in an organic solvent, that is to say, electrolyte solution, or polymer electrolyte that retains said electrolyte solution in a polymer. Although no particular restrictions are placed on the electrolyte solution or organic solvent that is included in the polymer electrolyte, it is preferable when it includes chain-form ester from the standpoint of load characteristics. As such chain-form ester, for instance, chain-form carbonates represented with dimethyl carbonate, diethyl carbonate, or ethyl methyl carbonate, or organic solvent such as ethyl acetate or methyl propionate and the like may be mentioned. These chain-form esters may be used either alone or as mixture of more than two types; and it is preferable when above-explained chain-form ester occupies at least 50 volume % in total organic solvent, or in particular, it is more preferable when chain-form ester occupies at least 65 volume % in total organic solvent from the standpoint of improved low temperature characteristics.

However, regarding organic solvent, it is preferable when above-explained chain-form esters are mixed with esters showing high induction rate (induction rate: at least 30) in order to improve discharge capacity rather than constituting with only above-explained chain-form esters. As specific examples of such esters, for instance, cyclic carbonates such as ethylene carbonate, propylene carbonate, butylenes carbonate, or vinylene carbonate, or  $\gamma$ -butyrolactone, ethylene glycol sulfite may be mentioned; and in particular, ester with cyclic structure such as ethylene carbonate or propylene carbonate is better recommended.

It is preferable when the esters showing high induction rate are included at at the least 10 volume %, or in particular, at least 20 volume % based on total organic solvent from the standpoint of discharge capacity. In addition, it is preferable when it is at most 40 volume %, or more preferably, at most 30 volume % from the standpoint of load characteristics.

In addition, as solvents that can be jointly used other than above-explained esters with high induction rate, for instance, 1,2-dimethoxy ethane, 1,3-dioxolan, tetrahydrofuran, 2-methyl-tetrahydrofuran, or diethyl ether and the like may be mentioned. Besides these, it is possible to use amine imide group organic solvents or sulfur-containing or fluorine-containing group organic solvents as well.

Regarding electrolyte dissolved in organic solvents, for instance, LiClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, or LiC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>SO<sub>3</sub>(n≥2) may be used either alone or as mixture of more than two types. Among these [examples], LiPF<sub>6</sub> or LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub> that provides good charge and discharge characteristics may be used favorably. Concentration of the electrolyte in the electrolyte solution is not particularly restricted; and it is recommended to set as 0.3 ~ 1.7 mol/dm<sup>3</sup>, or in particular, about 0.4 ~ 1.5 mol/dm<sup>3</sup>.

In addition, it is all right to include aromatic compounds in the nonaqueous electrolyte solution in order to improve safety or storage characteristics of the cells. As said aromatic compounds, benzenes with alkyl group such ad cyclohexyl benzene or t-butyl benzene, biphenyl; or fluoro benzenes may be used favorably.

As a separator, the one that shows sufficient strength, and above all, is capable of retaining much electrolyte solution is recommended; and micro-porous films or nonwoven cloth made of polypropylene, polyethylene, polyolefin that is a copolymer of propylene and ethylene with 5 ~ 50μm thickness may be favorably used. In particular, when using a separator that is as thin as 5~20μm, although the characteristics of cell may tend to degrade during charge and discharge cycles or storage at high temperature, because this invention's lithium-containing composite oxide shows excellent stability, cell can function with stability even when such thin separator is used.

Then, examples of this invention are explained. However, this invention should not be limited to these examples.

#### (EXAMPLE 1)

Ammonia water of which pH was adjusted to about 12 through addition of sodium hydroxide was prepared in a reactor; and while this was stirred strongly, aqueous mixture solution that includes 1 mol/dm<sup>3</sup> each of nickel sulfate and manganese nitrate, and ammonia water with 25 % mass were each dropped at 46 cm<sup>3</sup>/minute and 3.3 cm<sup>3</sup>/minute rate respectively by using quantitative pumps to form Ni and Mn co-precipitated compound. At this time, temperature of the reaction solution was held at 50°C, and at the same time, sodium hydroxide aqueous solution with 3.2 mol/dm<sup>3</sup> concentration was also dropped to maintain the pH of the reaction solution at around 12. Furthermore, reaction was conducted while purging nitrogen gas at 1 dm<sup>3</sup>/minute ratio during the reaction to set the atmosphere of reaction solution as an inert atmosphere.

Thus given product was rinsed with water, filtered, and dried to obtain a hydroxide that contains Ni and Mn at 1:1 ratio, and 0.2 mol of this hydroxide and 0.198 mol Li OH.H<sub>2</sub>O were measured and mixed, and after this mixture was dispersed in ethanol to give a slurry form, it was mixed for 40 minutes in a planetary type ball mill, and this was dried at room temperature to adjust a mixture. Then, this mixture was placed in an alumina made crucible, and was heated to 800°C in air gas flow at 1 dm<sup>3</sup>/minute, and this was held at this temperature for 2 hours for preheating purpose; and then, temperature was raised to 1000°C to fire [bake] for 12 hours to synthesize lithium-containing composite oxide. Thus adjusted compound was pulverized in a mortar to form a powder, and was stored in a desiccator.

When composition of above-explained oxide powder was measured with atomic absorption spectro photometry device, it was found that to be the composition indicated as Li<sub>0.99</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. In addition, in order to conduct a state analysis of above-explained compound, X-ray absorption spectrum (XAS) of Mn was conducted by using BL4 beam port of "Aurora" (made by Sumitomo Denko) that is a super conductive small size radioactive beam source located at the SR center of Ritsumeikan University. Thus given data was analyzed based on the article [Journal of the Electrochemical Society, 146 p2799-2809 (1999)] by using a analytical software "REX" (made by Rigaku Denki). In addition, in order to determine the value number of Mn of above-explained compound, MnO<sub>2</sub> and LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (both are reference samples of compounds showing average value number of 4 [quadrivalent] Mn), LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (reference sample of compound showing average value number of 3.5 Mn), LiMnO<sub>2</sub> and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (both are reference samples of compounds showing average value number of 2 [divalent] Mn), and MnO (reference sample of compound showing average value number of 2 [divalent] Mn) were used as reference samples. Regression line showing the relationship of K absorption edge position of Mn and value number of Mn of each reference sample was sought; and average value number of Mn of above-explained compounds was determined as almost 4 [quadrivalent] because K absorption edge position of Mn of above-explained compounds was almost same as the K absorption edge position of MnO<sub>2</sub>, and LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>.

Regarding Ni, it was not possible to seek the value number accurately because it was not possible to procure appropriate compounds as reference samples showing at the least 3 [trivalent] Ni; however, average value number of Ni of above-explained compounds was estimated to be nearly 2 [divalent] from the standpoint of nearly the same K absorption edge position of NiO and LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> which are the compounds with average value number of 2 [divalent] Ni.

#### (EXAMPLE 2)

0.198 mol of hydroxide that includes Ni and Mn at 1:1 ratio and was synthesized in the same manner as explained in the example1 and 0.202 mol LiOH.H<sub>2</sub>O were measured, and lithium-containing composite oxide that is indicated as Li<sub>1.01</sub>Ni<sub>0.495</sub>Mn<sub>0.495</sub>O<sub>2</sub> was synthesized in the same manner as explained in the example 1.

(EXAMPLE 3)

0.196 mol of hydroxide that includes Ni and Mn at 1:1 ratio and was synthesized in the same manner as explained in the example 1 and 0.204 mol LiOH.H<sub>2</sub>O were measured; and lithium-containing composite oxide that is indicated as Li<sub>1.02</sub>Ni<sub>0.49</sub>Mn<sub>0.49</sub>O<sub>2</sub> was synthesized in the same manner as explained in the example 1.

(EXAMPLE 4)

0.194 mol of hydroxide that includes Ni and Mn at 1:1 ratio and was synthesized in the same manner as explained in the example 1 and 0.206 mol LiOH.H<sub>2</sub>O were measured; and lithium-containing composite oxide that is indicated as Li<sub>1.03</sub>Ni<sub>0.485</sub>Mn<sub>0.485</sub>O<sub>2</sub> was synthesized in the same manner as explained in the example 1.

(EXAMPLE 5)

0.192 mol of hydroxide that includes Ni and Mn at 1:1 ratio and was synthesized in the same manner as explained in the example 1 and 0.208 mol LiOH.H<sub>2</sub>O were measured; and lithium-containing composite oxide that is indicated as Li<sub>1.04</sub>Ni<sub>0.48</sub>Mn<sub>0.48</sub>O<sub>2</sub> was synthesized in the same manner as explained in the example 1.

(EXAMPLE 6)

0.19 mol of hydroxide that includes Ni and Mn at 1:1 ratio and was synthesized in the same manner as explained in the example 1 and 0.21 mol LiOH.H<sub>2</sub>O were measured; and lithium-containing composite oxide that is indicated as Li<sub>1.05</sub>Ni<sub>0.475</sub>Mn<sub>0.475</sub>O<sub>2</sub> was synthesized in the same manner as explained in the example 1.

(EXAMPLE 7)

Hydroxide that includes Ni, Mn and Co at 4.5:4.5:1 ratio respectively was prepared in the same manner as explained in the example by dropping an aqueous mixture solution that includes nickel sulfate, manganese nitrate, and cobalt sulfate at the ratio of 0.9 mol/dm<sup>3</sup>, 0.9 mol/cm<sup>3</sup>, and 0.2 mol/dm<sup>3</sup> respectively. Then, lithium-containing composite oxide that is indicated as Li<sub>0.99</sub>Ni<sub>0.45</sub>Mn<sub>0.45</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> was synthesized in the same manner as explained in the example 1.

(EXAMPLE 8)

Lithium-containing composite oxide that is indicated as Li<sub>0.99</sub>Ni<sub>0.375</sub>Mn<sub>0.375</sub>Co<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> was synthesized in the same manner as explained in the example 1 by dropping an aqueous mixture solution that includes nickel sulfate, manganese nitrate, and cobalt sulfate at the ratio of 0.75 mol/dm<sup>3</sup>, 0.75 mol/dm<sup>3</sup>, and 0.5 mol/dm<sup>3</sup> respectively.

(EXAMPLE 9)

Lithium-containing composite oxide that is indicated as  $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.34}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  was synthesized in the same manner as explained in the example 1 by dropping an aqueous mixture solution that includes nickel sulfate, manganese nitrate, and cobalt sulfate at the ratio of  $0.67 \text{ mol}/\text{dm}^3$ ,  $0.66 \text{ mol}/\text{dm}^3$ , and  $0.66 \text{ mol}/\text{dm}^3$  respectively.

(EXAMPLE 10)

Lithium-containing composite oxide that is indicated as  $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$  was synthesized in the same manner as explained in the example 1 by dropping an aqueous mixture solution that includes nickel sulfate, manganese nitrate, and cobalt sulfate at the ratio of  $0.6 \text{ mol}/\text{dm}^3$ ,  $0.6 \text{ mol}/\text{dm}^3$ , and  $0.8 \text{ mol}/\text{dm}^3$  respectively.

(COMPARATIVE EXAMPLE 1)

$0.2 \text{ mol LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  and  $0.2 \text{ mol MnOOH}$  were measured; and this was mixed for 30 minutes in a planetary ball mill to give a mixture; and this was placed in an alumina crucible, and was fired [baked] for 10 hours at  $450^\circ\text{C}$  in nitrogen gas flow of  $1 \text{ dm}^3/\text{minute}$  to synthesize rhombic system lithium manganese oxide that is indicated as  $\text{LiMnO}_2$ .

(COMPARATIVE EXAMPLE 2)

$0.18 \text{ mol}$  hydroxide that includes Ni and Mn at 1:1 ratio and was synthesized in the same manner as explained in the example 1 and  $0.22 \text{ mol LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  were measured; and lithium-containing composite oxide that is indicated as  $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$  was synthesized in the same manner as explained in the example 1.

(COMPARATIVE EXAMPLE 3)

Lithium-containing composite oxide that is indicated as  $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  was synthesized in the same manner as explained in the example 1 by dropping an aqueous mixture solution that includes nickel sulfate, manganese nitrate, and cobalt sulfate at the ratio of  $0.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$ ,  $0.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$ , and  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$  respectively.

(COMPARATIVE EXAMPLE 4)

Lithium-containing composite oxide that is indicated as  $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$  was synthesized in the same manner as explained in the example 1 by dropping an aqueous mixture solution that includes nickel sulfate, manganese nitrate, and cobalt sulfate at the ratio of  $0.4 \text{ mol}/\text{dm}^3$ ,  $0.4 \text{ mol}/\text{dm}^3$ , and  $1.2 \text{ mol}/\text{dm}^3$ .

(COMPARATIVE EXAMPLE 5)

Lithium-containing composite oxide that is indicated as  $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  was synthesized in the same manner as explained in the example 1 by dropping an aqueous mixture solution that includes nickel sulfate and manganese nitrate at the ratio of  $0.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$  and  $1.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$  respectively.

(COMPARATIVE EXAMPLE 6)

Lithium-containing composite oxide that is indicated as  $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  was synthesized in the same manner as explained in the example 7 by setting the ratio of nickel sulfate and manganese nitrate in the example 7 to 1.2 mol/dm<sup>3</sup> and 0.6 mol/dm<sup>3</sup> respectively. That is to say, the lithium-containing composite oxide of the comparative example 6 varies only on the quantity ratio of Ni and Mn from that of the example 7.

(REFERENCE EXAMPLE)

0.2 mol LiOH·H<sub>2</sub>O, 0.1 mol Ni(OH)<sub>2</sub>, and 0.1 mol MnOOH were measured; and they were placed in a planetary ball mill and was mixed for 30 minutes to give a mixture; and this was placed in an alumina crucible, and was fired [baked] for 10 hours in 800°C air to synthesize lithium-containing composite oxide that is indicated as  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  composition.

Lists of each lithium-containing composite oxide synthesized through above-explained examples 1 ~ 10, comparative examples 1 ~ 6, and reference example are shown in the Table 1 below.

1: Table 1, 2: composition, 3: example, 4: comparative example

ノ表1

a	組成 [ $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ ]	x	$x + \alpha$	y	$\delta$
実施例 1	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	0	-0.01	0	0
実施例 2	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.485}\text{Mn}_{0.495}\text{O}_2$	0.01	0.01	0	0
実施例 3	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.48}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$	0.02	0.02	0	0
実施例 4	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.485}\text{Mn}_{0.485}\text{O}_2$	0.03	0.03	0	0
実施例 5	$\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.48}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$	0.04	0.04	0	0
実施例 6	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{O}_2$	0.05	0.05	0	0
実施例 7	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_0\text{O}_2$	0	-0.01	0.1	0
実施例 8	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$	0	-0.01	0.25	0
実施例 9	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.34}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	0	-0.01	0.33	0.01
実施例 10	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$	0	-0.01	0.4	0
比較例 1	$\text{LiMnO}_2$	0	0	0	-1
比較例 2	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$	0.1	0.1	0	0
比較例 3	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	0	-0.01	0.5	0
比較例 4	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$	0	-0.01	0.6	0
比較例 5	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	0	-0.01	0	-0.5
比較例 6	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	0	-0.01	0.1	0.3
参考例	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	0	0	0	0

X-ray diffraction measurement by CuK $\alpha$  rays was conducted on the lithium-containing composite oxide of above-explained this invention's examples 1 ~ 10, comparative examples 1 ~ 6, and reference example. Although lithium-containing composite oxide of this invention's examples 1 ~ 10, comparative examples 2 ~ 6, and reference example showed X-ray diffraction patterns similar to that of LiNiO<sub>2</sub> with a layer-form structure, peaks indicating formation of hetero[varied] phase were also noted on the X-ray diffraction patterns of the comparative examples 3~5 and reference example. In addition, X-ray diffraction pattern of the comparative example 1 was of orthorhombic system pattern that is different from that of the LiNiO<sub>2</sub>. No peaks caused by formation of hetero[varied] phase were recognized on this invention's examples 1 ~10, comparative example 2 and comparative example 6; that is to say, there are two diffraction peaks present at nearby 18° and nearby 44° of diffraction angle 2θ to confirm given oxide to be the single phase of lithium-containing composite oxide having the similar structure as that of LiNiO<sub>2</sub>. Furthermore, although peak by K $\alpha$  rays was also noted adjacent to the peak by K $\alpha_1$  rays of Cu on the diffraction peak present at the range of 63° ~ 66°, according to this invention, only the peak by said K $\alpha_1$  rays is considered as the diffraction peak present within a range of 63° ~ 66°.

Among above explanation, X-ray diffraction patterns of example 1, example 8, example 9, comparative example 4 and comparative example 5 are illustrated as Figure 1 ~ Figure 5.

In addition, Table 2 shows the ratio ( $I_{44}/I_{18}$ ) of integration intensity  $I_{19}$  and  $I_{44}$  of the diffraction peaks nearby 18° and nearby 44°, and the value measured on difference in diffraction angle θa of two diffraction peaks present within a range of 63°~ 66°. Furthermore, lithium-containing composite oxide of the comparative example 1 is different in crystal structure from that of this invention; and in addition, lithium-containing composite oxide of the comparative examples 3 ~ 5 and reference example showed more than 3 diffraction peaks in the range of 63°~66° due to formation of hetero [varied] phase; and therefore, data on these compounds is not recorded in the Table 2.

1: Table 2, 2: X-ray diffraction measurement, 3: integration intensity ratio ( $I_{44}/I_{18}$ ), 4: difference in diffraction angle  $2\theta$  (degree), 5: example, 6: comparative example

表 2

	X 線 回 折 測 定	
	積算強度比 ( $I_{44}/I_{18}$ )	回折角 $2\theta$ の差 (度)
実施例 1	1.13	0.313
実施例 2	1.14	0.348
実施例 3	1.10	0.390
実施例 4	1.11	0.435
実施例 5	1.08	0.510
実施例 6	1.06	0.555
実施例 7	1.04	0.553
実施例 8	0.88	0.672
実施例 9	0.83	0.700
実施例 10	0.77	0.617
比較例 2	0.99	0.625
比較例 6	0.83	0.600

According to the lithium-containing composite oxide of examples 1 ~ 7 that shows  $0 \leq y \leq 0.2$ , integration intensity ratio  $I_{44}/I_{18}$  was within a range of  $0.9 \sim 1.2$ ; and in addition, diffraction angle difference  $\theta_a$  was within a range of  $0.3^\circ \sim 0.6^\circ$ . Furthermore, according to the ones of examples 8~10 that shows  $0.2 < y \leq 0.4$ ,  $I_{44}/I_{18}$  was  $0.55^\circ \sim 0.75^\circ$ . On the one hand, according to comparative example 2 and comparative example 6 of which composition escapes from this invention's range, either  $I_{44}/I_{18}$  or  $\theta_a$  range is out of the range explained above; and according to the comparative examples 3 ~ 5 and reference example, more than 3 diffraction peaks were present in the range of  $63^\circ \sim 66^\circ$  as explained earlier.

Then, true density was measured on the lithium-containing composite oxide of this invention's examples 1 ~ 10, comparative examples 1~6, and reference example. Results are shown in the Table 3. Furthermore, measurement error was  $\pm 0.03 \text{ g/cm}^3$  at the maximum.

1: Table 3, 2: true density (g/cm<sup>3</sup>), 3: example, 4: comparative example, 5: reference example

表 3

	真密度 (g/cm <sup>3</sup> )
实施例 1	4.74
实施例 2	4.72
实施例 3	4.68
实施例 4	4.65
实施例 5	4.62
实施例 6	4.57
实施例 7	4.75
实施例 8	4.76
实施例 9	4.80
实施例 10	4.82
比较例 1	4.20
比较例 2	4.38
比较例 3	4.83
比较例 4	4.90
比较例 5	4.46
比较例 6	4.65
参考例	4.61

According to the lithium-containing composite oxide of this invention's examples 1 ~ 10, true density was 4.57~4.82 g/cm<sup>3</sup>; and in particular, according to the example 2 and examples 7 ~ 10 of which stoichiometric composition , that is to say, the ones showing  $-0.015 \leq x+\alpha \leq 0.015$ , true density became as large value as at the least 4.7g/cm<sup>3</sup>. In particular, according to the examples 8~10 of which substitution rate y on element M was set to  $0.2 < y \leq 0.4$ , the greatest value of at least 4.76 g/cm<sup>3</sup> was given.

On the one hand, comparative example 1 that is a conventional orthorhombic system composite oxide or comparative example 2 of which composition is far off from the stoichiometric composition, they showed as small as at most 4.5 g/cm<sup>3</sup> value; and in the case of comparative example 5 and comparative example 6 of which percentage of Ni and Mn were out of this invention's range, despite of them being on almost at stoichiometric composition, they showed decline in true density in comparison to that of above-explained this invention's example 1, example 2, and examples 7~10. Furthermore, lithium-containing composite oxide of the reference example also showed poor homogeneous property caused by formation of hetero [varied] phase or residual of nonreactants to result in more decline in true density than that of the lithium-containing composite oxide of the example 1.

At this time, although true density of lithium-containing composite oxide of the comparative example 3 and comparative example 4 is higher than that of this invention's examples, this is due to formation of LiCoO<sub>2</sub> of which true density is about 5.1 g/cm<sup>3</sup> as a hetero [varied] phase, and it does not mean that the composite oxide with true density shown in the Table 3 as a single phase was given.

Then, discharge capacity was measured on the lithium-containing composite oxide of this invention's examples 1 ~ 10, and comparative examples 1~2 in the manner explained below.

250 parts by mass of N-methyl-2-pyrrolidone was added to 20 parts by mass of polyvinylidene fluoride as a binder, and it was heated to 60°C to dissolve polyvinylidene fluoride in N-methyl-2-pyrrolidone to adjust a binder solution. To this binder solution, 450 parts by mass of above-explained lithium-containing composite oxide was added to as a positive electrode active substance; and in addition, 5 parts by mass of carbon black and 25 parts by mass of graphite were added as auxiliary conductors, and this was stirred to adjust a slurry-form coating material. This coating material was coated uniformly on both planes of aluminium foil with 20 µm thickness, and after it was dried, it was press formed by a roller-press machine, and then, it was cut to give a band-form positive electrode with 190 µm average thickness showing 483 mm side and 54 mm lengthwise.

The positive electrode prepared in above-explained manner and negative electrode formed of lithium foil were used, and a separator comprising microporous polyethylene film with 25 µm thickness was arranged between each electrode, and nonaqueous solution in which LiPF<sub>6</sub> was dissolved at 1.0 mol/dm<sup>3</sup> concentration in a mixture solvent of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate at 1:3 volumetric ratio was used as an electrolyte solution, and reference electrode of lithium was arranged to assemble a cell for discharge capacity evaluation of positive electrode.

Current density against area of positive electrode was set as 0.2 mA/cm<sup>2</sup>, and above-explained cell was charged up to 4.3V, and it was discharged down to 3.1 V at the same current density to measure discharge capacity. Thus measured discharge capacity is converted as per unit mass (mAh/g) and per unit volume (mAh/cm<sup>3</sup>) of positive electrode active substance; and the values are shown in the Table 4. Furthermore, discharge curves of positive electrode of the cells using lithium-containing composite oxides of example 1, example 6, example 8, comparative example 1, and comparative example 2 are illustrated in the Figure 6.

1: Table 4, 2: discharge capacity, 3: positive electrode active substance, 4: example, 5: comparative example

表4

正極活性質 (mAh/g)	放電容量 (mAh/cm <sup>3</sup> )	
	148	702
実施例 1	148	702
実施例 2	145	684
実施例 3	143	669
実施例 4	141	656
実施例 5	139	642
実施例 6	136	622
実施例 7	150	713
実施例 8	152	724
実施例 9	153	734
実施例 10	153	737
比較例 1	70	294
比較例 2	112	491

The lithium-containing composite oxide of this invention's examples 1 ~ 10 is capable of operation at high discharge potential of at the least 3.5V; and although it shows a large discharge capacity of 136 ~ 153 mAh/g, discharge capacity of comparative examples 1 and 2 show at most 130 mAh/g; and furthermore, because true density of this invention's lithium-containing composite oxide is greater, that difference became more prominent based on the conversion of discharge capacity based on unit volume.

In addition, in order to evaluate characteristics of nonaqueous secondary cell of above-explained lithium-containing composite oxide, nonaqueous secondary cell showing a structure below was prepared.

(EXAMPLE 11)

A nonaqueous secondary cell was prepared by using each lithium-containing composite oxide of the example 1 and example 9 alone as a positive electrode active substance. Positive electrode was prepared by coating a paste that is formed by mixing 92 parts by mass of positive electrode active substance, 4.5 parts by mass man-made graphite, 0.5 parts by mass carbon black, and 3 parts by mass polyvinylidene fluoride on an aluminium foil substrate, and press forming after drying.

Negative electrode was prepared by coating a paste that is formed by mixing 92 parts by mass natural graphite, 3 parts by mass low crystalline carbon, and 5 parts by mass polyvinylidene fluoride on a copper substrate, and press forming after drying.

Above-explained positive electrode and negative electrode were coiled via separator comprising a microporous polyethylene film with 16  $\mu\text{m}$  thickness, and an electrolyte solution, the one to which mixed solvent of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate at 1:2 volumetric ratio,  $\text{LiPF}_6$  was dissolved at 1.2 mol/dm<sup>3</sup> concentration was used to prepare a cylindrical shape nonaqueous secondary cell with 600 mAh capacity. Furthermore, mass percentage of the positive electrode active substance and negative electrode active substance was set as  $[(\text{mass of positive electrode active substance}) / (\text{mass of negative electrode active substance})] = 1.9$ .

(EXAMPLE 12)

A nonaqueous secondary cell was prepared with the same structure in the manner as explained in the example 11 by using positive electrode active substance prepared by mixing 70 mass % of lithium-containing composite oxide of the example 1 and 30 mass % of  $\text{LiCoO}_2$  ratio.

(COMPARATIVE EXAMPLE 7)

A nonaqueous secondary cell was prepared with the same structure in the manner as explained in the example 11 by using lithium-containing composite oxide of the comparative example 6, each  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  which are used alone for commercially available nonaqueous secondary cell as positive electrode active substance.

Cycle characteristics and high temperature storage characteristics were evaluated on the nonaqueous secondary cells of above-explained example 11, example 12, and comparative example 7. Regarding cycle characteristics, it was evaluated with the ratio of discharge capacity [capacity retaining rate (%)] after 100 cycles against discharge capacity of initial cycle period when charge and discharge are conducted at current value to 1C (600 mA). Regarding high temperature storage characteristics, changes in discharge capacity before and after storage conducting storage test that retains cells at 60°C for 20 days, in other words, comparison on discharge capacity before and after storage when charge and discharge were conducted at 1C current value is made to evaluate with the ratio of discharge capacity [capacity retaining rate (%)] after storage against discharge capacity prior to storage. Results of these characteristic evaluation are shown in the Table 5.

Table 5

Cell	Positive electrode active substance	Capacity retaining rate (%)		
		Cycle characteristics	high temp. storage	Characteristic
Example 11	example 1	96	97	
	example 9	98	98	
Example 12	example 1+LiCoO <sub>2</sub>	94	96	
Comparative	comparative example 6	92	87	
Example 7	LiCoO <sub>2</sub>	88	91	
	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	93	90	

The nonaqueous secondary cells of example 11 and example 12 using this invention's lithium-containing composite oxide as positive electrode substance show excellent cycle characteristics and high temperature storage characteristics despite of use of a thin separator with 16 µm thickness; however, nonaqueous secondary cells of comparative example 6 of which composition is out of this invention's range or of comparative example 7 that uses LiCoO<sub>2</sub> or LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> that is used as a positive electrode active substance in commercially available nonaqueous secondary cells show inferior cycle characteristics and high temperature storage characteristics to those by this invention.

In addition, when characteristics of large current discharge was studied by discharging the cells of example 11 and example 12 at 2C (1200 mA), to the fact that the discharge capacity of cell of the example 11 was 525 mAh, the cell of example 12 showed 573 mAh to indicate a prominent improvement on the characteristics. This is due to use of lithium-containing cobalt oxide mixed with this invention's lithium-containing composite oxide.

### (EXAMPLE 13)

Furthermore, a nonaqueous secondary cell was prepared by using a material that is a composite of Si and carbonaceous material as a negative electrode active substance. Si powder and man-made graphite were mixed in a planetary ball mill to form a composite, and thus given composite was sieved [classified] to give a negative electrode substance. As a positive electrode substance lithium-containing composite oxide of the example 1 was used to prepare a nonaqueous secondary cell with the same structure as that of the example 11. However, mass percentage of the positive electrode substance and negative electrode substance was set to 6.6. According to this cell, mass percentage of positive electrode active substance could be increased through use of high capacity material as a negative electrode active substance, and therefore, it became possible to increase discharge capacity by about 7% with the same size as that of the example 11.

When discharge capacity at 2C was measured on above-explained nonaqueous secondary cell, it was 605 mAh to realize a cell that shows excellent characteristics even in the case of large current discharge. This is considered due to such reasons as increase in mass percentage of the positive electrode active substance led to reduction of load on the positive electrode active substance during discharge to reduce decline of voltage.

### POSSIBLE INDUSTRIAL APPLICATION

As explained above, this invention can offer a lithium-containing composite oxide with high crystal structure stability, good reversibility of charge and discharge, and high density by having a composition shown with a general formula of  $\text{Li}_{1+x+\alpha(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  [however, it is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0 \leq y \leq 0.4$ ; and it is  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (however, when it is  $0 \leq y \leq 0.2$ ), or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (however, when it is  $0.2 < y \leq 0.4$ ); and M is one or more types of elements selected from a group comprising Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, and Sn].

Furthermore, it is possible to offer a nonaqueous secondary cell showing high capacity and excellent durability by using above-explained lithium-containing composite oxide as a positive electrode active substance. As above-explained lithium-containing composite oxide uses Mn that is abundant as natural resource-wise at reasonable cost is one of the main constitution element, it suits for a mass production as well, and in addition, it can also contribute toward cost reduction .

## CLAIMS

1. A lithium-containing composite oxide is characterized by the fact that has a composition shown with a general formula of  $\text{Li}_{1+x+\alpha(1-x-y-\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  [however, it is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0 \leq y \leq 0.4$ , and it is  $-0.1 \leq \delta \leq 0.24$  (however, when it is  $0 \leq y \leq 0.2$ ) or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (however, when it is  $0.2 < y \leq 0.4$ ); and M is one or more types of elements selected from a group comprising Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, and Sn.
2. The lithium-containing composite oxide according to the claim item 1, wherein said lithium-containing composite oxide is formed by firing [baking] a composite compound that includes at the least Ni and Mn as constitution elements, and Li compound.
3. The lithium-containing composite oxide according to the claim item 1, wherein it is  $0 < y \leq 0.4$  in said general formula.
4. The lithium-containing composite oxide according to the claim item 1, wherein it is  $0.2 < y \leq 0.4$  in said general formula.
5. The lithium-containing composite oxide according to the claim item 1, wherein it is  $-0.015 \leq x+\alpha \leq 0.015$  in said general formula.
6. A method of manufacturing lithium-containing composite oxide having a composition that is shown with a general formula of  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  [however, it is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0 \leq y \leq 0.4$ , and it is  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (however, when it is  $0 \leq y \leq 0.2$ ), or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (however, when it is  $0.2 < y \leq 0.4$ ); and M is one or more types of elements selected from a group comprising Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, and Sn] wherein composite compound that includes at the least Ni and Mn as constitution elements and Li compound are fired [baked].
7. A nonaqueous secondary cell that has a positive electrode comprising positive electrode active substance, negative electrode comprising negative electrode active substance, and nonaqueous electrolyte, wherein said positive electrode active substance has a composition that is shown with a general formula of  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  [however, it is  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ ,  $0 \leq y \leq 0.4$ , and it is  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (however, when it is  $0 \leq y \leq 0.2$ ), or  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (however, when it is  $0.2 < y \leq 0.4$ ); and M is one or more types of elements selected from a group comprising Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, and Sn].
8. The nonaqueous secondary cell according to the claim item 7, wherein said lithium-containing composite oxide is formed by firing [baking] a composite compound that at the least includes Ni and Mn as constitution elements and Li compound.

9. The nonaqueous secondary cell according to the claim item 7, wherein it is  $0 < y \leq 0.4$  in said general formula.
10. The nonaqueous secondary cell according to the claim item 7, wherein it is  $0.2 < y \leq 0.4$  in said general formula.
11. The nonaqueous secondary cell according to the claim item 7, wherein it is  $-0.015 \leq x + \alpha \leq 0.015$  in said general formula.
12. The nonaqueous secondary cell according to the claim item 7, wherein said positive electrode active substance is composed by mixing lithium-containing cobalt oxide at a range that is at most 50 mass % based on total active substance.
13. The nonaqueous secondary cell according to the claim item 7, wherein mass percentage of said positive electrode active substance and said negative electrode active substance [(mass of positive electrode active substance)/(mass of negative electrode active substance)] is 1.5 ~ 3.5.
14. The nonaqueous secondary cell according to the claim item 7, wherein said negative electrode active substance is at the least one that is selected from elements capable of forming alloy with lithium, alloy having the main body of these elements, lithium-containing composite nitride, and composite of these material and carbonaceous material.
15. The nonaqueous secondary cell according to the claim item 7, wherein said nonaqueous electrolyte includes chain-form ester.
16. The nonaqueous secondary cell according to the claim item 15, wherein said chain-form ester occupies at least 50 volume % of total organic solvent includes in the nonaqueous electrolyte.
17. The nonaqueous secondary cell according to the claim item 7, wherein uses a separator with 5 ~20  $\mu\text{m}$  thickness between said positive electrode and said negative electrode.

Figures 1 through 5

1: diffraction angle  $2\theta$  (degree), 2: diffraction intensity

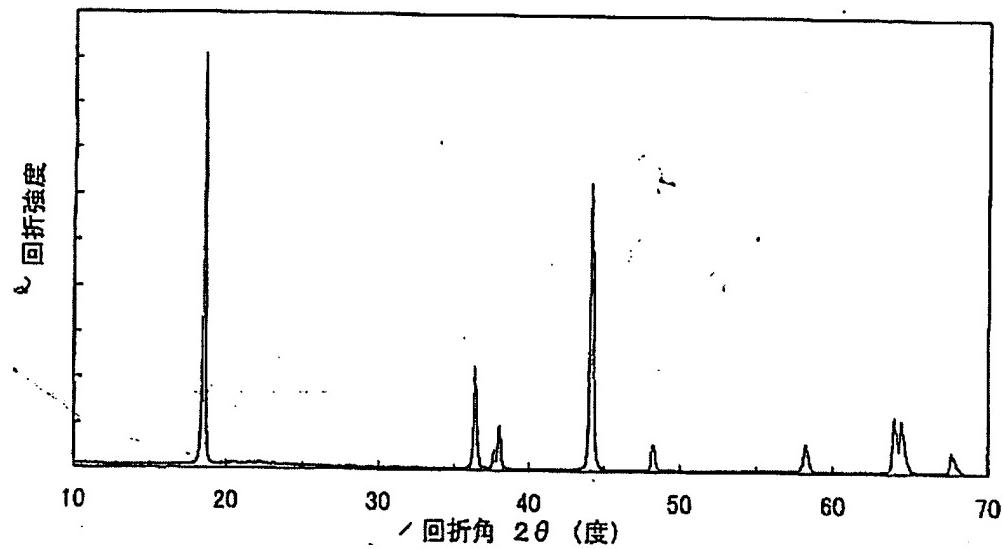


FIG. 1

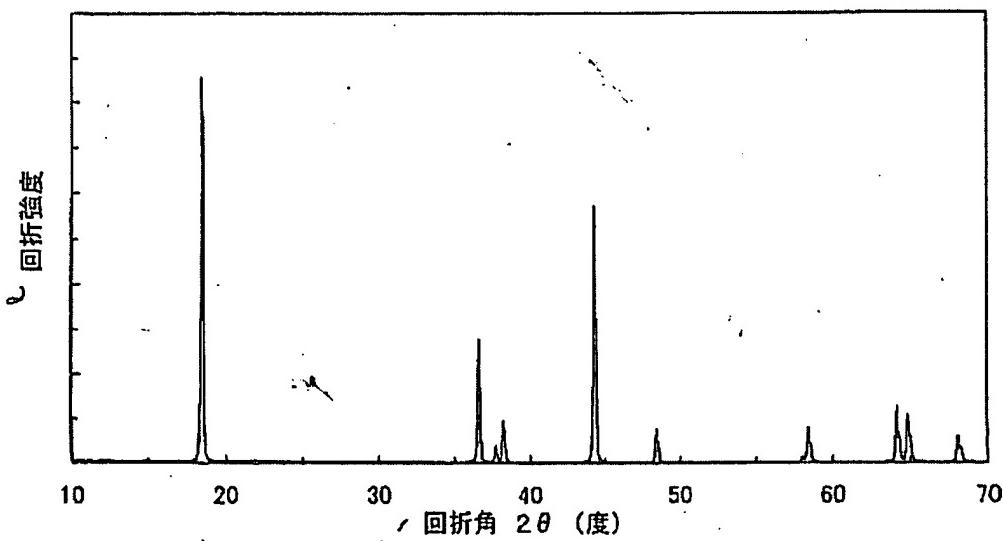


FIG. 2

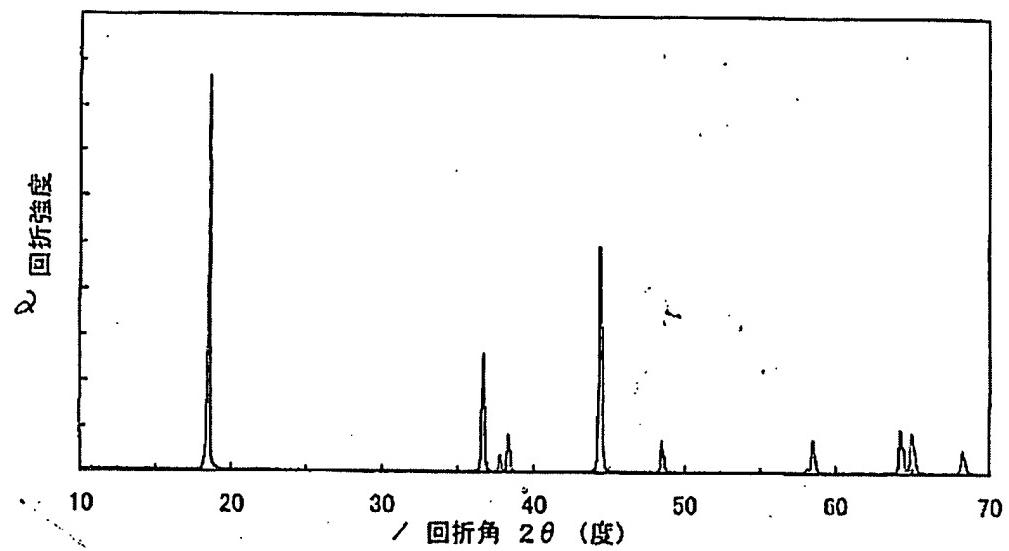


FIG. 3

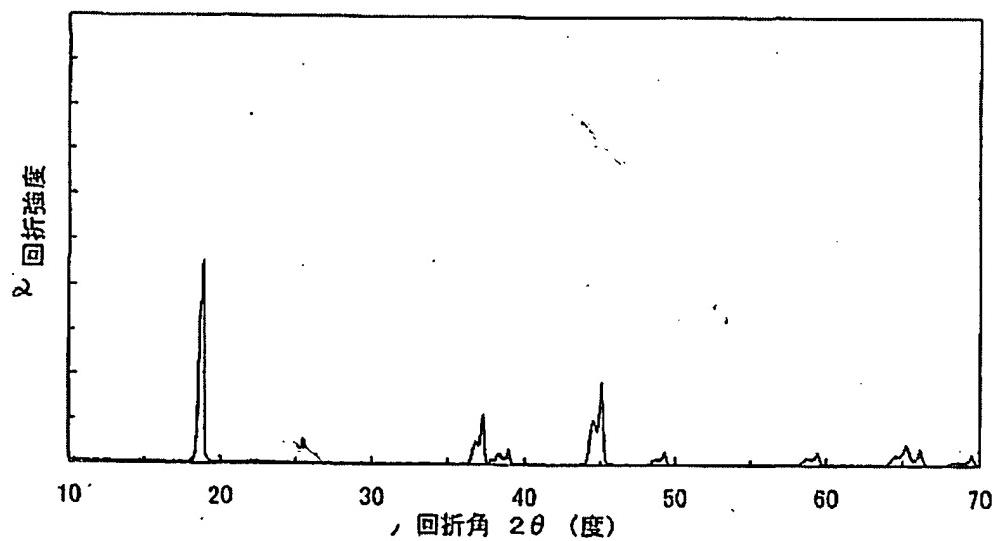
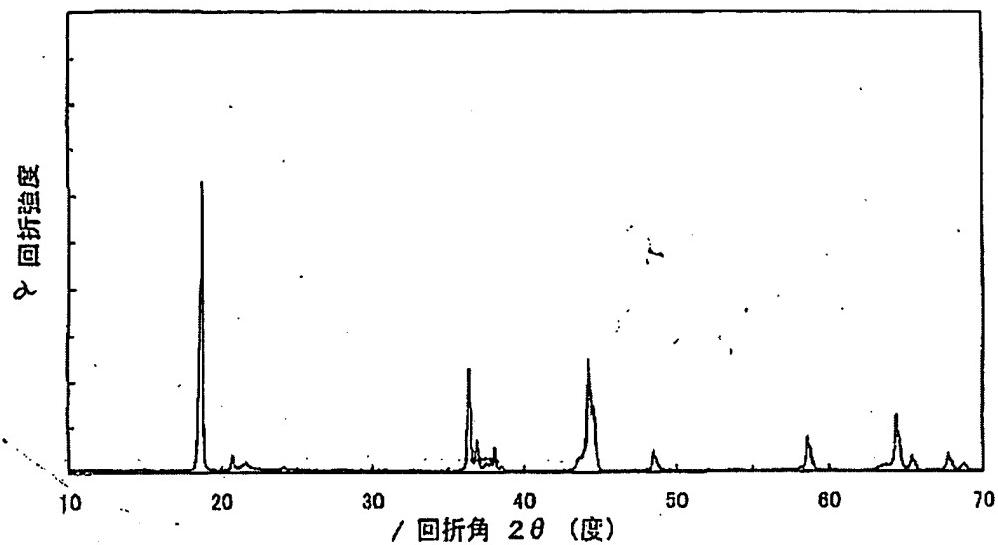


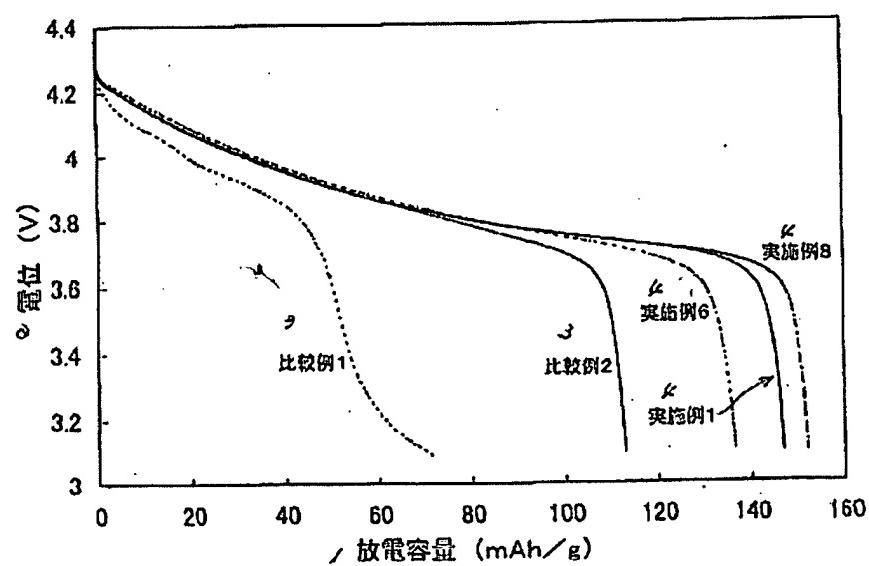
FIG. 4



F I G. 5

Figure 6

1: discharge capacity (mAh/g), 2: potential (V), 3: comparative example, 4: example



F I G. 6

[Note: 2 pages of International Search Report, which are translated into English, follow after these Figures. Translator's note]

Translation requested by: Jim McDonell, Battery/Fuel Cell Patent Liaison  
Translation by: Mie N. Arntson, 512-331-7167